

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

Академия наук СССР
Ордена Ленина Сибирское отделение
Институт катализа
Институт химии твердого тела
и переработки минерального сырья
Государственная публичная научно-техническая
библиотека

А.С. Носков, М.А. Савинкина, Л.Я. Анищенко

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ТЭС
НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ И СПОСОБЫ
СНИЖЕНИЯ НАНОСИМОГО УЩЕРБА
(ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ)**

Аналитический обзор

Новосибирск
1990

НОСКОВ А.С., САВИНКИНА М.А., АНИЩЕНКО Л.Я. Воздействие ТЭС на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба / Ин-т катализа СО АН СССР, Ин-т химии твердого тела и переработки минерального сырья СО АН СССР, ГПНТБ СО АН СССР — Новосибирск. Изд. ГПНТБ СО АН СССР, 1990.

Обзор литературы, вышедшей в нашей стране и за рубежом за последние 10 лет, посвящен факторам воздействия тепловых станций на окружающую среду. Приведена оценка достигнутых в настоящее время удельных выбросов на единицу вырабатываемой электроэнергии (тепла). Описаны основные реализованные в мировой практике способы очистки отходящих газов и сточных вод ТЭС. Приведены оценки затрат на реализацию этих способов. Основное внимание уделено проблемам очистки отходящих газов ТЭС от золы, диоксида серы и окислов азота.

Обзор подготовлен в связи с разработкой «Экологического паспорта Новосибирской ТЭЦ № 3» и может представлять интерес для специалистов в области теплоэнергетики, охраны окружающей среды, химической технологии, в том числе каталитических методов очистки газов. Он может быть полезен также для студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

Научный редактор
докт. техн. наук Ю.Ш. Матрос

Обзор подготовлен к печати
к.п.н. А.Н. Лебедевой, О.Л. Лаврик

В В Е Д Е Н И Е

К началу 1985 года установленная мощность ТЭС в СССР составляла около 220 млн. квт. На 60 электростанциях с установленной мощностью более 1 млн. квт. сосредоточено около 60% всей мощности ТЭС. В таблице I приведены средние эксплуатационные расходы топлива на различных ТЭС /1/.

Таблица I

Расходные показатели ТЭС

Станция	Расход топлива г/квт.ч.	Топливо
Запорожская ГРЭС	318,8	газ-мазут
Среднеуральская ГРЭС	315,0	- " -
Костромская ГРЭС	316,0	- " -
Рефтинская ГРЭС	330,0	уголь
Троицкая ГРЭС	333,0	уголь
Конденсационные электростанции	358,0	
Т Э Ц	328,0	
Япония	317,0	
Ф Р Г	328	
Япония	338	

О влиянии, оказываемом современной ТЭС только на воздушный бассейн, можно судить по данным о выбросе вредных веществ за 1 час работы электростанции с установленной мощностью 1 млн. квт. /1/.

Таблица 2

Характерные выбросы ТЭС

Выброс	Донецкий уголь $Q_H^p = 22,5$ МДж/кг $A^p = 23\%$ $S^p = 1,7\%$	Мазут $Q_H^p = 39,8$ МДж/кг $A^p = 0,07\%$ $S^p = 2\%$	Природный газ $Q_H^p = 33,5$ МДж/м ³
Расход топлива при максимальной нагрузке, т/ч	440	250	$298 \cdot 10^3$ м ³ /ч
Зола из топок, т/ч	14,4	-	-
Зола из бункеров, электро-фильтров, т/ч	80,0	-	-
Окислы азота в пересчете на NO ₂ , т/ч	3,9	2,5	2,7
Зола и недожог топлива, выбрасываемые в атмосферу, т/ч	0,83	0,146	-
Диоксид серы, т/ч	14,2	9,6	-
Бенз(а)пирен, кг/ч	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$0,12 \cdot 10^{-3}$
Соединения ванадия, в пересчете на V ₂ O ₅ , кг/ч	4,2	62,5	-

Q_H^p — теплота сгорания топлива;

A^p — зольность;

S^p — содержание серы.

Основными объектами теплоэнергетики являются тепловые электростанции на органическом топливе (ТЭС).

Энергия сжигаемого органического топлива преобразуется в электрическую и тепловую энергию (пар и горячая вода). Максимальная эффективность преобразования энергии достигается для ТЭС теплофикационного типа (ТЭЦ) и составляет 70% по электричеству и свыше 80% по теплу /I/.

Горючее вещество топлива состоит в основном из трех элементов — углерода, водорода и серы. При горении происходит быстрое соединение кислорода с этими горючими элементами, сопровождающееся выделением тепла. Для большинства топлив важны только углерод и водород, так как содержание серы слишком мало, чтобы внести заметный вклад в выделение тепла.

При сжигании твердого, жидкого и газообразного топлива на ТЭС вся его масса превращается в отходы, причем продукты сгорания в несколько раз превышают массу использованного топлива за счет включения азота и кислорода воздуха (в 5 раз – при сжигании газа и в 4 раза – при сжигании угля). Все топливосжигающие установки ежегодно выбрасывают в атмосферу Земли более 200 млн. т. окиси углерода, 50 млн.т. различных углеводородов, почти 150 млн.т. двуокиси серы, свыше 50 млн.т. окислов азота, 250 млн.т. мелкодисперсных аэрозолей. В общем загрязнении атмосферы отходами производства теплоэнергетические выбросы вредных веществ составляют по пыли 20-35%, диоксиду серы – до 50%, по окислам азота – 30-35% /1/.

ГЛАВА I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЭС С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ

I.I Технологическая схема ТЭС

Тип тепловой электрической станции (ТЭС) на органическом топливе определяют следующие факторы /2/.

Вид отпускаемой энергии. Различают конденсационные электростанции (КЭС) – с паровыми конденсационными турбоагрегатами, отпускающие энергию одного вида – электрическую, и теплоэлектроцентрали (ТЭЦ), отпускающие внешним потребителям электрическую энергию и тепловую энергию с паром или горячей водой.

Конденсационным электростанциям районного назначения присваивается обычно название ГРЭС (Государственная районная электрическая станция). Электрическая мощность КЭС в СССР составляет около 2/3 всей электрической мощности тепловых электростанций страны (около 1/3 мощности – на ТЭЦ). Однако по общему расходу топлива численность персонала КЭС и ТЭЦ в СССР соизмеримы между собой.

Вид используемого топлива. Различают ТЭС на твердом, жидком и газообразном топливе, на двух или трех видах топлива. В настоящее время на ТЭС, наряду с твердым топливом (каменные и бурые угли и др.), широко применяют жидкое (мазут и сырую нефть, обычно высокосернистые) и газовое (природный газ).

– Тип основных турбин для привода электрогенераторов. Различают ТЭС с паровыми (ПТ) и газовыми турбинами. Почти исключительное распространение имеют паровые турбины.

греватели низкого и высокого давления; КН и ПН - конденсаторный и питательный насосы; ТП - тепловой потребитель; НОК - насос обратного конденсата; ВО - водоочистка; Q_0 - расход тепла топлива на станцию; Q_0 - расход пара на турбину; $D_{тп}$ - паровая нагрузка парогенератора; ΔD_0 - потеря пара при транспорте; D_t - расход пара на внешнего потребителя; D_k - пропуск пара в конденсатор турбины; $D_{д.в.}$ - расход добавочной воды; $\mathcal{E}$ - выработка электроэнергии; $\mathcal{E}_0$ - отпуск электроэнергии; $\mathcal{E}_{с.н.}$ - собственный расход электроэнергии; Q_T - отпуск тепла внешнему потребителю; Q_k - потеря тепла в холодном источнике (с охлаждающей водой).

Топливное хозяйство включает приемно-разгрузочные устройства, транспортные механизмы, топливные склады (твердого и жидкого топлива), устройства для предварительной подготовки топлива (дробильные установки). В состав мазутного хозяйства входят также перекачивающие насосы и подогреватели; жидкое и газовое топливо подается к топочным камерам парогенераторов трубопроводами.

Подготовка твердого топлива заключается в размоле и оушке его в пылеприготовительной установке, размещаемой обычно непосредственно у парогенераторов (индивидуальное пылеприготовление); в отдельных случаях пылеприготовительную установку выполняют в виде центрального пылезавода. Подготовка газового топлива сводится в основном к регулированию (редуцированию) давления газа перед поступлением его в топочную камеру парогенератора.

Продукты сгорания топлива - дымовые газы, отсасываются дымососами и отводятся через дымовые трубы в атмосферу. Негорючая часть твердых топлив выпадает в топке в виде шлака, а значительная часть в виде мелких частиц ("летучая" зола) уносится с дымовыми газами. Для защиты атмосферы от выброса летучей золы перед дымососами (для защиты их от износа) устанавливают золоуловители. Шлаки и зола удаляются обычно гидравлически за пределы территории электростанции на золоотвалы. Воздух, необходимый для горения, подается в топочную камеру дутьевыми вентиляторами. Дымососы, дымовая труба, дутьевые вентиляторы, составляют тягодутьевую установку электростанции.

При сжигании мазута и газа золоуловители не требуются. Парогенераторы при этом выполняют часто "под наддувом", с избыточ-

ным давлением в топочной камере и газоходах. В этом случае дутьевые вентиляторы заменяют газодувками, создающими избыточное давление около 0,01 МПа, дымососы при этом не требуются.

Перечисленные выше участки теплового хозяйства, начиная от топливного хозяйства вплоть до дымовых труб, включая топочную камеру парогенератора, его газоходы и внешние воздухогазоходы, образуют один из основных технологических трактов — топливно-газовоздушный тракт тепловой электростанции.

Второй важнейший технологический тракт паротурбинной электростанции — её пароводяной тракт — включает пароводяную часть парогенератора; тепловой двигатель — преимущественно паровую турбину; конденсационную установку, включая конденсатор и конденсатный насос; систему технического водоснабжения с насосами охлаждающей воды; водоподготовительную и питательную установку, включающую водоочистку, подогреватели высокого и низкого давления, питательные насосы, а также трубопроводы пара и воды.

В системе топливно-газовоздушного тракта химически связанная энергия топлива при сжигании в топочной камере выделяется в виде тепловой энергии, передаваемой радиацией и конвекцией через стенки металла трубной системы парогенератора воде и образуемому из воды пару. Тепловая энергия пара преобразуется в турбине в кинетическую энергию потока, передаваемую ротору турбины. Механическая энергия вращения ротора турбины, соединенного с ротором электрического генератора, преобразуется в энергию электрического тока, отводимого за вычетом собственного расхода электрическому потребителю.

Тепло проработавшего в турбине рабочего тела (водяного пара, газов) можно использовать для нужд внешних тепловых потребителей. Конденсат пара, отведенного тепловому потребителю, подается на ТЭЦ насосом обратного конденсата.

1.2. Схема взаимодействия ТЭС с окружающей средой

Принципиальные решения для современных ТЭС на разных видах органического топлива включают в себя следующие основные предпосылки: использование блоков единичной мощностью 300, 500, 800 и 1200 Мвт с высокими начальными значениями параметров пара, одно-

вальными турбоагрегатами с развитой системой регенеративного подогрева питательной воды, высокой степенью унификации основных элементов схем и конструктивных решений. Отвод теплоты конденсации пара в окружающую среду осуществляется в конденсаторах паротурбинных установок с приточным или обратным водоснабжением. ТЭС на твердом топливе имеет цех пылеприготовления, золо- и маслосоотвалы.

С учетом данных об элементарных процессах, происходящих при сжигании топлива и при преобразовании тепловой энергии в механическую работу, а затем в электрическую энергию на современных ТЭС, типовая схема взаимодействия ТЭС со всеми компонентами окружающей среды приведена на рисунке 2 /3/.

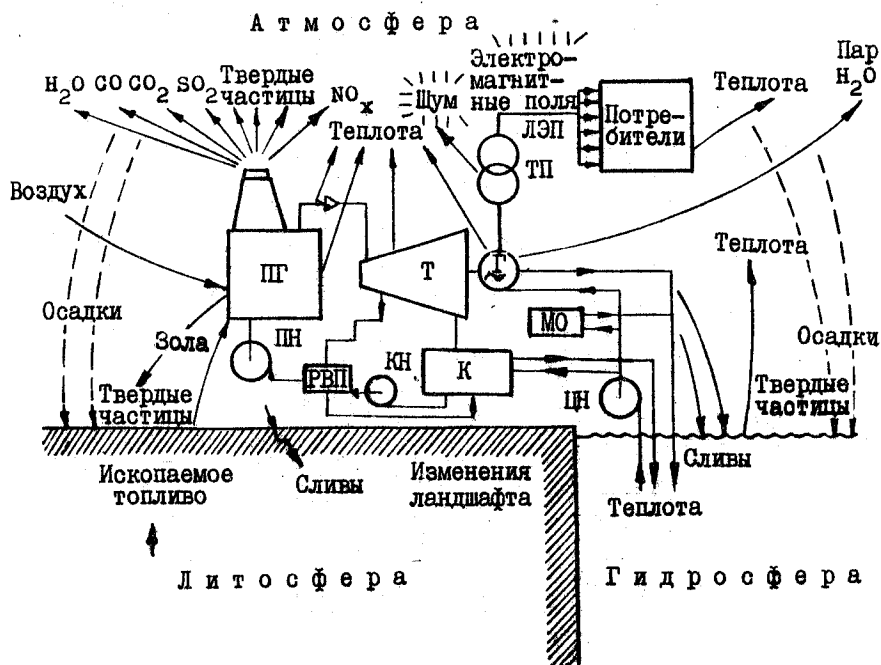


Рис. 2. Схема взаимодействия ТЭС с окружающей средой

Стрелками показаны направления основных характеристик взаимодействий энергетического оборудования ТЭС с атмо-, гидро- и литосферой. Ископаемое топливо извлекается из недр и после обогащения и переработки подается в топку парогенератора. Для обеспечения сжигания топлива из атмосферы подается воздух. Образующиеся продукты сгорания передают основную часть теплоты рабочему телу энергетической установки, часть теплоты рассеивается в окружающую среду, а часть уносится с продуктами сгорания в дымовую трубу, далее в атмосферу. В зависимости от исходного состава топлива продукты сгорания, выбрасываемые в атмосферу, содержат окислы азота (NO_x), окислы углерода (CO_x), окислы серы (SO_x) углеводороды, пары воды и другие вещества в твердом, жидком и газообразном состояниях. Удаляемые из топки зола и шлам образуют золошлакоотвалы на поверхности литосферы. В паропроводах от парогенератора к турбоагрегату (Т) в корпусах и ресиверах турбоагрегата, происходит передача тепла окружающему воздуху. В конденсаторе, а также в системе регенеративного подогрева питательной воды, включающей регенеративные водоподогреватели (РВП), конденсатные (КН) и питательные насосы (ПН), теплота конденсации и переохлаждения конденсата воспринимаются охлаждающей водой, подаваемой циркуляционными насосами (ЦН). Преобразование механической работы в электрическую энергию в электрогенераторе (Г) также сопровождается механическими и электрическими потерями, которые в конечном счете преобразуются в теплоту, передаваемую атмосферному воздуху. Работа вращающихся механизмов, смесительных аппаратов, трансформаторов, связана с распространением в окружающей среде акустических воздействий, а работа трансформаторных подстанций (ТП) линий электропередач (ЛЭП), как и всех электрических машин, связана с возбуждением электромагнитных полей и тепловыделениями в окружающую среду.

Кроме конденсаторов турбоагрегатов потребителями охлаждающей воды являются маслоотделители (МО), системы смыва и другие вспомогательные системы, образующие сливы на поверхность почвы или в гидросферу.

Вклад теплотенергетики в общее загрязнение атмосферы в СССР демонстрируется данными таблицы 3.

Таблица 3

Промышленные выбросы в атмосферу СССР в 1985 г. /4/

Выбрасываемые вещества	Всего в СССР млн. т.	Энергетика		Степень очистки, %
		млн. т.	% от всего кол-ва	
Всего	65,6	17,9	27,2	
Твердые (зола)	16,7	6,4	38,0	93,2
Окислы серы	19,6	8,9	45,0	1,3*
Окислы азота	4,0	2,4	60,0	0

Следует обратить внимание на значительный вклад выбросов ТЭС в общий объем загрязнения атмосферы диоксидом серы и окислами азота. Эта проблема приобретает особенную остроту в связи с отсутствием методов очистки, реализованных на ТЭС СССР.

На современных ТЭС сжигается в основном твердое топливо (ископаемые угли) в размельченном (пылевом) виде. Таким образом, главное внимание в плане снижения дымовых выбросов должно быть обращено в энергетике на крупные пылеугольные топливосжигающие установки как основной потенциально опасный источник загрязнения атмосферы.

1.3. Выбросы в атмосферу пыли

Твердая фаза выбросов ТЭС – взвешивание вещества или летучая зола, содержит алюмосиликаты, негорючую сульфатную серу (сульфаты кальция, щелочных металлов, магния, железа), а также некоторые свободные микроэлементы. Количество свободной двуокиси кремния в золе колеблется от 10 до 82%. Ее биологическая активность при попадании в дыхательные пути и легкие зависит от дисперсного состава частичек пыли и способности к растворению. Частицы с размерами более 12 мкм практически полностью задержи-

* Попутное улавливание в мокрых золоуловителях.

ваются при дыхании в верхних дыхательных путях и плохо удаляются из организма. Более мелкие частицы проникают в нижние дыхательные пути и частично задерживаются там. Наиболее полно в легких задерживаются частицы с размерами порядка 1 мкм /5/. Твердая фракция является преимущественно продуктом сжигания твердых горючих ископаемых, её поступление в атмосферу регламентируется качеством самого топлива и способами его сжигания /6/.

Тип топок	Доля уноса
Камеры с твердым шлакоудалением	0,95
Открытые с жидким шлакоудалением	0,7-0,85
Полуоткрытые с жидким шлакоудалением	0,6-0,8
Двухкамерные топки	0,5-0,6
Топки с вертикальными предтопками	0,2-0,4
Горизонтальные циклонные топки	0,1-0,15

Исследования процесса самоочищения атмосферы от твердых частиц показывают, что частицы размером более 10 мкм относительно быстро опускаются на землю. Частицы 4-10 мкм поднимаются с дымом на высоту более 1 км и перемещаются вдоль поверхности земли на тысячи километров. Частицы размером менее 4 мкм плохо осаждаются с каплями дождя, медленно опускаются, достигая поверхности земли с высоты 1 км в течение года /7/.

Одним из факторов воздействия угольных ТЭС на окружающую среду являются выбросы систем складирования, транспортировки, пылеприготовления и золоудаления. При транспортировке и складировании возможно не только пылевое загрязнение, но и выделение продуктов окисления топлива. По-разному воздействуют на окружающую среду системы удаления твердых компонентов продуктов сгорания - шлака и золы. Наиболее распространены гидравлические системы золошлакоудаления, применяются также пневматические и комбинированные системы.

Приведенные данные о выбросах, расходе топлива и других характеристиках взаимодействия ТЭС с окружающей средой относятся к установившимся режимам работы оборудования.

По данным испытаний для блока мощностью 300 Мвт расход топлива на один пуск из холодного состояния составляет 200 т.у.т.

Работа ТЭС на переходных режимах связана не только с понижением экономичности котлоагрегатов, турбоагрегатов, электрогенераторов, но и с ухудшением эффективности всех устройств, снижающих воздействие ТЭС на окружающую среду.

Таким образом, можно выделить следующие виды загрязнения окружающей среды объектами теплоэнергетики:

- выбросы в атмосферу в виде пыли, окислов серы, азота, углерода;
- твердые отходы (зола, шлак);
- сброс отработанной воды, содержащей нефтепродукты, взвеси, растворимые соединения металлов;
- тепловые низкопотенциальные выбросы;
- влияние электромагнитных полей линий электропередач;
- шумовое воздействие.

Охарактеризуем кратко экологическую опасность каждого из видов загрязнения окружающей среды.

Наиболее типичные примеси, содержащиеся в золах углей СССР, приведены в таблице 4 /8/.

Таблица 4

Показатели	У Г Л И				
	Донецкий	Кузнецкий	Экибастузский	Канско-Ачинский	Подмосковный
Содержание в золе, %					
Окиси кальция	2-8	3,5-20	1,7	26-42	5,5
Свободной окиси кальция	0,14-0,45	0,2-3,0	0,03	9,7-23	0,13
Окиси кремния	40-60	50-65	62-66	3-30	40-50
Свободной окиси кремния	8-32	20-35	24-33	9,7-23	5-15
Содержание микроэлементов в золе, г/т					
Свинец	170-210	-	20-40	10-35	-
Мышьяк	80-110	-	15-30	20-60	-
Ванадий	120-170	-	40-12	10-40	-
Хром	110-150	-	20-100	16-60	-
Цинк	70-400	-	60-250	30-70	-

Распределение некоторых элементов в различных по размерам частицах – неравномерно и обычно увеличивается с уменьшением размеров частиц. К таким элементам относятся свинец, цинк, таллий, германий, сурьма, мышьяк, сера /5/. В связи с этим, более мелкая зола, неуловленная золоуловителями, поступающая в атмосферу, содержит больше перечисленных элементов, чем средняя по составу зола исходного топлива. Среднее содержание некоторых микропримесей в золах углей приведено в таблице 5 /5/.

Таблица 5

Элемент	Среднее содержание в богатых золах, г/т
Бор	600
Германий	500
Мышьяк	500
Уран	400
Бериллий	300
Молибден	200
Свинец	100
Цинк	200
Серебро	2

Распределение свинца в различных фракциях золы одного из углей США приведено ниже /10/.

Размеры фракций, мкм	40;	30-40;	20-30;	15-20;	10-15;	5-10;	5
Содержание свинца, г/т	90;	300;	430;	520;	430;	820;	970

Большинство элементов и их соединений при температуре уходящих газов 130–150°C находится в твердом состоянии и улавливается вместе с золой в золоуловителях. Соединения ртути, серы, фтора, хлора находятся в парообразном состоянии и практически не задерживаются в сухих золоуловителях.

Ряд приведенных в таблицах элементов обладают высокой токсичностью (см. табл. 6). Предельно допустимая концентрация нетоксичной пыли, к которой обычно приравнивается зола энергетических топлив, не должна превышать $ПДК_{м.р.} = 0,5$ и $ПДК_{с.с.} = 0,15 \text{ мг/м}^3$. С учетом этого требования к очистке от золы дымовых газов обычно бывают выше, чем это обусловлено ПДК для нетоксичной пыли /8/.

Обращает на себя внимание, что отдельные элементы, например, мышьяк из донецких антрацитов по данным ВТИ им. Ф.Э. Дзержинского практически весь остается в золе и шлаке. Соединения мышьяка лишь в очень незначительной степени выщелачиваются из золы водой при транспортировке пульпы на золоотвал. Соединения же фтора, образующиеся при сжигании экибастузских и ряда других углей, переходят в воду. Таким образом, осветленная вода систем ГЗУ, как правило, при сжигании большинства твердых топлив содержит фтор-ион в количествах, превышающих ПДК для водоемов.

Таблица 6

Предельно допустимые концентрации твердых
и газообразных продуктов горения /II/

Вещество	ПДК, мг/м^3		
	р.з.	м.р.	с.с.
Пыль нетоксичная	10	0,5	0,15
Пыль угольная и угленородная с содержанием SiO_2 (более 10%)	2	-	-
Зола горючих сланцев	4	-	0
Диоксид серы	10	0,5	0,05
Двуокись азота	2	0,085	0,040
Окись углерода	20	5,0	3,0
Бенз(а)пирен	0,00015	-	0,000001
Бериллий	0,001	-	-
Бор	6,0	-	-
Пятиокись ванадия	0,1	-	0,002
Германий	2	-	-
Кадмий	0,2	-	-
Марганец (диоксид)	0,3	0,001	0,0005

Таблица 6 (окончание)

Вещество	ПДК, мг/м ³		
	р.з.	м.р.	с.с.
Мышьяк	0,5	-	0,003
Пятиокись мышьяка	0,3	-	0,003
Ртуть	0,01	-	0,0003
Свинец	0,01	-	0,0003
Сурьма	0,5	-	-
Таллий	0,01	-	-
Фтор	0,15	0,02	0,005
Хлор	1	0,1	0,03

1.4. Выбросы в атмосферу диоксидов серы, азота, углерода и продуктов неполного сжигания

Выбросы CO_2 как основного продукта горения не рассматриваются как токсичные. Природное выделение CO_2 оценивается в 140 млрд.т/год, а его количество антропогенного происхождения не превышает 15-20 млрд.т/год. Повышенное содержание углекислого газа способствует возникновению "парникового" эффекта и в перспективе может приводить к изменению микроклимата промышленных комплексов. Количественные оценки данного эффекта в настоящее время отсутствуют.

Одним из наиболее токсичных газообразных выбросов энергоустановок является сернистый ангидрид SO_2 , составляющий 98-99% выбросов сернистых соединений ТЭС /1/. Накопление серосодержащих соединений происходит в основном в Мировом океане. При горении сера полностью превращается в SO_2 проходит электрофильтры и уносится в атмосферу. В присутствии кислорода происходит окисление SO_2 в SO_3 . При соединении с водой эти окислы образуют сернистую и серную кислоты, которые оседают на землю в виде "кислых" дождей.

Массы диоксида серы, поступающего в атмосферу из промышленных источников и за счет природного фактора, уже сейчас примерно равны /6/, что делает проблему очистки дымовых газов от SO_2 крайне актуальной.

Окислы азота, выбрасываемые с дымовыми газами ТЭС, образуются как за счет высокотемпературных процессов в факеле (фиксация атмосферного азота), так и за счет окисления азотсодержащих соединений самого топлива. На выходе из трубы окислы азота дымовых газов состоят на 85-90% из NO и на 10-15% из двуокиси азота. В атмосфере происходит быстрое окисление NO в NO_2 , что усиливает отрицательное воздействие дымовых газов на природу и живые организмы, поскольку двуокись азота более токсична (см. табл. 6).

Основное отрицательное воздействие окислов азота на окружающую среду заключается в каталитическом разрушении озонового слоя, поглощающего жесткое ультрафиолетовое космическое излучение. В соответствии с /12/ 1 т NO_2 разрушает до 1 тыс.т. озона.

В настоящее время вклад антропогенных выбросов окислов азота не превышает 10% от общего объема поступления NO_x в атмосферу /6,13/, однако, учитывая, что промышленное загрязнение приходится на места с высокой плотностью населения, снижение выбросов окислов азота с дымовыми газами становится все более актуальным.

Нарушение режимов горения топлива приводит к образованию продуктов неполного сгорания: окиси углерода, сажи, смолистых веществ, содержащих полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), в частности, самый токсичный из них, обладающий канцерогенностью - бенз(а)пирен. Количество ПАУ, поступающих в атмосферу с дымовыми газами, в значительной степени зависит от качества и вида сжигаемого топлива: угольные брикеты дают выброс ПАУ в 4-8 раз больший, чем уголь; выброс ПАУ гораздо меньше при сжигании жидкого топлива и минимален при сжигании газа. Он существенно зависит от режима сжигания: при химическом недожоге количество ПАУ в дымовых газах может возрастать в 10-50 раз за счет содержания их в саже /14/.

Концентрация бенз(а)пирена в продуктах сгорания резко снижается с ростом коэффициента избытка воздуха. По мере приближения к стехиометрическому количеству кислорода в смеси воздух-топливо наблюдается резкое возрастание концентрации бенз(а)пирена.

ПАУ из атмосферы выпадают в водоемы и почву, обладая свойством накапливаться в донных отложениях, растениях и живых орга-

низмах. В настоящее время доказано влияние ПАУ на здоровье будущих поколений /14/. Показано, что частота заболеваний человека злокачественными опухолями (рак легких) тесно связана с содержанием ПАУ, наибольшая часть этих заболеваний наблюдается в городах и индустриальных центрах.

Данные выбросы в энергетике, к сожалению, не контролируются, несмотря на то, что бенз(а)пирен относится к классу веществ чрезвычайно опасных.

1.5. Зола и шлаки

В 1987 году ежегодное количество золошлаковых отходов на ТЭС Минэнерго СССР превысило 150 млн.т /15/. Удаление золошлаковых отходов связано с отторжением территорий. Если сама ТЭС средней мощности занимает 200-300 га, то площадь золоотвала через 10 лет эксплуатации ТЭС достигает 800-1500 га /8/. ТЭС средней мощности, работающая на экибастузских углях, сжигает до 2500 т топлива в час, при этом образуется до 1000 т золы. Учитывая, что по ряду токсичных микроэлементов зола ТЭС значительно превышает их среднее содержание в земной коре - мышьяк в 100 раз, бериллий в 60 раз /5/, - следует считать золошлакоотвалы источником повышенной экологической опасности.

Выход концентраций металлов в почве за заданный интервал может вести к тяжелым осложнениям (см. табл. 7) /16/.

Из сравнения данных таблиц 5 и 7 можно сделать вывод об опасности для здоровья зол ТЭС.

Следует также сравнить данные о производстве различных металлов с их выбросом вместе с золами при сжигании ископаемого топлива (табл. 8) /16/.

Таблица 7

Пороговые концентрации химических элементов в почвах
и возможные реакции организмов

Химический элемент	Норма	Избыток - верхняя пороговая концентрация
Медь	15-60	Поражение печени, анемия, желтуха
Марганец	400-3000	Заболевание костной системы
Цинк	30-70	Угнетение окислительных процессов, анемия
Молибден	1,5-4	Подагра
Бор	6-30	Боровые энтериты у животных и растений

Таблица 8

Мировое производство и поступление с золами ТЭС
в окружающую среду металлов (в тыс.т/год)

Металлы	Мировое производство (1971 г.)	Поступление за счет сжигания каменного и бурых углей
Мышьяк	40	255
Германий	0,1	255
Висмут	3	10,2
Бериллий	0,3	23-153
Скандий	0,05	30,6
Кобальт	13	153
Никель	400	357
Кадмий	13	2,6
Свинец	2800	51
Молибден	45	25,5-102
Галлий	0,01	51
Уран	30	204

В ряде случаев поступление в окружающую среду металлов за счет сжигания ископаемого топлива значительно превосходит их производство. Вместе с золами ТЭС происходит техногенное заражение местности тяжелыми металлами.

1.6. Сточные воды

Более 85% поступающей на ТЭС воды используется для охлаждения конденсаторов турбин. Эта вода нагревается в конденсаторах на $8-10^{\circ}\text{C}$ и возвращается в водоем почти без изменения химических свойств и качества, исключая уменьшение содержания кислорода в воде. Около 2-3% воды теряется безвозвратно в процессе её использования (испарение в охладительных установках, добавка в цикл на компенсацию потерь).

К собственно, сточным водам относятся воды после охлаждения различных аппаратов, сбросные воды из систем гидрозолоудаления, отработавшие растворы после химических очисток, нефтезагрязненные стоки.

Так, для золоудаления на ТЭС мощностью 2400 Мвт, работающей на экибастузских углях, требуется не менее 5000 т/час воды /5/. Наличие таких объемов воды требует создания систем оборотного водоснабжения. Воды золоудаления содержат повышенную концентрацию фторидов, мышьяка, ванадия, ртуть и германия (допелле угли). В воде ТЭУ часто содержатся также ПАУ и фенолы.

Стоки после химической промывки теплосилового оборудования содержат ряд минеральных (соляная, серная, плавиковая и др.) и органических (лимонная, щавелевая, уксусная и др.) кислот. Очистка данных стоков предполагает стадии нейтрализации кислотной смесью с последующим направлением на биологическую очистку.

Регенерационные стоки ТЭС содержат значительное количество солей кальция, магния и натрия. Для конденсационной ТЭС мощностью 2400 Мвт количество сбросных солей составляет около 400 кг/час, а для ТЭЦ оно превышает 2-2,5 т/час.

1.7. Тепловое загрязнение

Несмотря на тенденцию повышения КПД всех технологий генерации энергии, низкопотенциальные тепловые выбросы возрастают почти пропорционально росту производства электроэнергии: к середине XXI в. их количество может увеличиться по сравнению с существующим в 20–30 раз /17/.

Величина тепловых выбросов, которая может представлять опасность для планеты, оценивается от 1% /17/ до 5% /18/ от количества солнечной энергии, воспринимаемой поверхностью Земли.

Если учесть, что в настоящее время по данным разных авторов, суммарное антропогенное выделение низкопотенциального тепла составляет 0,006 /19/ – 0,02% /18/ солнечной радиации, а темпы прироста производства энергии в год составляют в среднем 3,5% /20/, то минимальное значение опасной величины тепловых выбросов, равное 1%, может быть достигнуто за пределами XXI в.

1.8. Влияние электрических объектов сверхвысокого напряжения

На начало 1986 года в СССР протяженность электросетей составляла около 910 тыс. км, из них 93% – сети низких напряжений 35–220 кВ, остальные – 7% включали в себя ВЛ напряжением 330 – 800 кВ и около 0,7% от общей протяженности составляли сети СВН (750 кВ и выше) /21/.

Есть основания полагать, что экологические воздействия ВЛ низких напряжений малозначительны или даже благоприятны для растительных и животных объектов, тогда как сооружение ВЛ сверхвысоких напряжений отрицательно влияет на окружающую среду /18/.

Воздействие ВЛ СВН на окружающую среду проявляется прежде всего через генерируемые ими электромагнитные поля. Высокие дозы ЭМП отрицательно влияют на нервную систему человека, приводят к сердечно-сосудистым заболеваниям, ухудшают состояние крови – повышается содержание лейкоцитов /18/. В целом экологические последствия включения в окружающую среду ВЛ СВН большой протяженности (общая длина таких линий в СССР к 1990 году составит более 10 тыс. км) пока не очень ясны и требуют дополнительных исследований.

1.9. Шумовое загрязнение

Рост единичной мощности основного и вспомогательного энергетического оборудования, как правило, сопровождается увеличением звуковой мощности агрегатов, проблема снижения уровня шума особенно актуальна на крупных ТЭЦ, которые находятся в черте города.

С начала 1986 года впервые введен в действие ГОСТ 26279-84 "Блоки энергетические на органическом топливе. Общие требования к шумоглушению". Отличительной особенностью нового стандарта является требование установки на выхлопных трубопроводах блочных ТЭС глушителей шума для шумоподавления на период сброса пара. Вводятся специальные разделы в паспортах оборудования с указанием предельно допустимых шумовых характеристик оборудования. Разрабатываются специальные шумовые карты территории. Шум впервые выделен как форма загрязнения окружающей среды /22/.

Следует отметить, что основными источниками шума в городах являются: автотранспорт (до 80%), рельсовый и воздушный транспорт. Шум в условиях ТЭС оказывает основное влияние на людей, находящихся в рабочей зоне.

Учитывая проведенный краткий анализ, можно выделить следующие приоритетные направления воздействия ТЭС на окружающую среду, которые могут быть на современном научно-техническом уровне оценены количественно:

1. Выбросы в атмосферу пыли.
2. Загрязнение атмосферы диоксидом серы.
3. Выбросы окислов азота.
4. Загрязнение окружающей территории золошлакоотвалами.
5. Сброс сточных вод, содержащих повышенное содержание солей и тяжелых металлов.

Далее рассмотрим технические решения для снижения воздействий каждого из данных факторов на окружающую среду.

Литература

- I. Экологические проблемы энергетики /Кошелев А.А., Ташкина Г.В., Чебаненко Б.Б. и др. - Новосибирск: Наука, 1989. - 322 с.
2. Рыжкин В.Я. Тепловые электрические станции. - М.: Энергия, 1976. - 448 с.
3. Скалкин Ф.В., Канаев А.А., Копп И.З. Энергетика и окружающая среда. - Л.: Энергоиздат, 1981. - 260 с.
4. Комплексные проблемы развития энергетики СССР. - Т.3. - Теория и методы управления системами энергетики. - Новосибирск: Наука, 1988. - 284 с.
5. Энергетика и охрана окружающей среды /Под ред. Залогина Н.Г., Кропша Л.И., Кострикина Ю.М. - М.: Энергия. - 352 с.
6. Рихтер Л.А., Волков Э.П., Покровский В.Н. Охрана водного и воздушного бассейнов от выбросов тепловых электростанций. - М.: Энергоиздат, 1981.
7. Рябчиков А.М. Самоочищение атмосферы от техногенных воздействий //Вест. Моск. ун-та. - 1971. - № 3. - С. 9-13.
8. Кропш Л.И., Яновский Л.П. Экологические требования и эффективность золоулавливания на ТЭС //Теплоэнергетика. - 1983. - № 9. - С. 19-22.
9. Гордон Г.М., Пейсахов И.С. Пылеулавливание и очистка газов в цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1977. - 455 с.
10. Darby K.I., Whitehead C.High. Efficiency Precipitator Performance of Modern Power Station Firing Fuel Oil and Low Sulphur Coals // II Int. Clean Air Cong. - Washington, 1970.
- II. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: /Справочник. - Л.: Химия, 1985. - 528 с.
12. Таусон Л.В. Проблемы геохимии техногенеза //Геохимия техногенеза. - Новосибирск: Наука, 1986. - С. 3-9.
13. Беляков Б.П., Исаков И.Г., Шейко В.А. Термические методы обезвреживания промышленных газообразных выбросов. - М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1983. - (Обзорная информация. Сер. Промышленная и санитарная очистка ХМ-12).

14. Канцерогенные вещества в окружающей среде /Тр. расширенного пленума комитета по канцерогенным веществам. - М.: Гидрометеиздат, 1979.

15. Сутурин А.Н. Геохимия антропогенеза. Проблемные вопросы и геохимия техногенеза. - Новосибирск: Наука, 1986. - С. 9-40.

16. Бондарев Л.Г. Ландшафты, металлы и человек. - М.: Мысль, 1976. - 72 с.

17. Мелентьев Л.А. Системные исследования в энергетике. - М.: Наука, 1983.

18. Стырикович М.А. Взаимодействие топливно-энергетического комплекса с окружающей средой //Вестн. АН СССР. - 1975. - № 112. - С. 13-25.

19. Будыко М.И. Глобальная экология. - М.: Мысль, 1977. - 327 с.

20. Электроэнергетика СССР в 1981-1985 гг.: Стат. обзор Минэнерго. - М.: ЦНТИ, 1986.

21. Народное хозяйство СССР в 1985 г.: Стат. сб. - М.: Финансы и статистика, 1987. - 766 с.

22. Лысенко В.Г., Лукашук В.Н. Новый стандарт //Теплоэнергетика. - 1986. - № 7. - С. 72.

ГЛАВА 2. СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ТЭС

2.1. Очистка дымовых газов от золы

Электрофильтры на электростанциях в СССР применяются для достижения наиболее глубокой очистки дымовых газов в основном на круглых энергоблоках мощностью 300 Мвт и более.

Мокрые золоуловители с трубами Вентури, работающие при малых удельных расходах воды и небольших перепадах давления, устанавливаются за котлоагрегатами средней паропроизводительности.

Батарейные циклоны, как правило, устанавливаются за котлоагрегатами малой паропроизводительности, сжигающими преимущественно малозольные сорта твердого топлива.

На тепловых электростанциях СССР находят применение все

указанные типы золоулавливающих устройств. На выбор золоуловителей влияет ряд факторов: вид топлива и способ его сжигания, физико-химические свойства золы, возможность размещения газоочистного оборудования на реконструируемых ТЭС. Данные о наличии золоуловителей различных типов на ТЭС приведены в таблице 9.

Таблица 9

Структура золоулавливающих устройств, используемых
на ТЭС СССР, % /I/

Тип золо- уловителя	Производительность котлов, т/ч					Всего
	менее 100	101-200	201-320	321-640	более 640	
Сухие инерционные	60	28	13	-	-	14
Мокрые инерционные	53	59	62	66	-	51
Электрофильтры	7	13	25	34	100	35
Всего, %	100	100	100	100	100	100

2.1.1. Батарейные циклоны

Батарейные циклоны относятся к сухим механическим золоулавливающим аппаратам, очистка газов в которых достигается в результате воздействия на твердые частицы сил инерции, возникающих при вращении газового потока в циклонных элементах. Батарея состоит из большого числа параллельно установленных циклонных элементов, имеющих диаметр 150-300 мм.

Батарейные циклоны устанавливаются, как правило, перед дымососами, когда помимо сокращения твердых выбросов обеспечивается защита от абразивного износа летучей золой, или перед электрофильтрами батарейных циклонов, обладающих более высокими степенями очистки /2/. Результаты испытаний двух типов батарейных циклонов приведены ниже (табл. 10).

Таблица 10

Показатели батарейных циклонов

Показатели	Батарейные циклоны			
	БЦН - 150		БЦУ - 245	
	1	2	3	4
Производительность котлоагрегата, т/ч	35	170	270	270
Топливо	Фрезторф		Назаров-ский, бурый	Ирша-Борин-ский, бурый
Расход газа на очистку, тыс.м ³ /ч	85	152	500	450
Температура газов, °С	150	150	140	150
Гидравлическое сопротивление, н/м ²	800	850	900-1650 (с подводящими и отводящими газоходами)	850
Запыленность газов, г/м ³				
- на входе	6,0	7,0	10,0	10,0
- на выходе	0,95	0,35	0,8	0,65
Степень очистки	94,5	95,0	92,0	93

При проектных режимах эксплуатации батарейные циклоны являются весьма надежными в эксплуатации золоуловителями, не требующими никакого обслуживания. Новые, более совершенные конструкции батарейных циклонов несколько расширяют область их применения, обеспечивая требуемую степень очистки в тех случаях, когда ранее для достижения такой очистки требовалась установка более сложных и дорогих золоуловителей /3/.

Противопоказанием для применения батарейных циклонов является сильная слипаемость пыли, приводящая к их забиванию. Поэтому не рекомендуется их применение для сильнослипающейся пыли, например, донецких углей /4/.

2.1.2. Мокрые золоуловители

Одним из простых и достаточно эффективных способов очистки газов от взвешенных частиц является мокрый способ очистки. Наиболее подходящим принципом для очистки дымовых газов электростанций от летучей золы и частиц недожога является использование центробежного эффекта в чистом виде или в сочетании с инерционным осаждением взвешенных частиц на орошаемых решетках или каплях распыленной жидкости при обтекании их запыленным потоком /3/.

Наиболее широкое применение среди аппаратов мокрого золоулавливания нашли золоуловители с трубами (коагуляторами) Вентури /3, 4/. В таких золоуловителях происходит предварительное улавливание газов с помощью коагулятора в виде трубы Вентури. В этом случае частички пыли захватываются более крупными каплями воды, в результате чего происходит процесс их коагуляции. Затем эти коагулированные частицы эффективно задерживаются на стенках центробежных скрубберов. Эти аппараты внедрены на сотнях котлоагрегатов и продолжают устанавливаться как на действующих, так и на строящихся ТЭС средней мощности. Основными достоинствами этих аппаратов является сравнительно высокая и стабильная степень очистки газов от золы, составляющая 95-96% при умеренных гидравлических сопротивлениях ($1100-1300 \text{ н/м}^2$), относительно небольшие капитальные и эксплуатационные затраты, возможность при определенных условиях осуществлять питание аппаратов оборотной осветленной водой.

Показатели нормального ряда мокрых скоростных золоуловителей МС-ВТИ приведены в таблице II.

Таблица II

Технико-экономические показатели мокрых
скоростных золоуловителей /3/

Показатели	Тип золоуловителей					
	МС-ВТИ 2800	МС-ВТИ 3000	МС-ВТИ 3200	МС-ВТИ 3600	МС-ВТИ 4000	МС-ВТИ 4500
Производительность по газу, тыс.м ³ /ч	90	108	125	160	200	250
Расход воды на орошение корпуса, т/ч	4,4	4,7	5,0	5,7	6,3	7,0
Расход воды на орошение газов в коагуляторе; кг/м ³			0,12-0,18			
Гидравлич. сопротивл. аппарата, н/м ²			800-1100			
Степень очистки, %			95-96			
Температура на входе, °С			140-160			
Температура на выходе, °С			90-105			

Более высокая степень очистки в мокрых золоуловителях решается путем применения двух последовательно располагаемых коагуляторов Вентури, что позволяет во втором по ходу газа коагуляторе использовать диспергированную воду для дополнительного осаждения частиц золы. Основанные на этом принципе аппараты позволяют достичь степени очистки от золы 97,5-98%.

Мокрые золоуловители находят свое основное применение на ТЭС средней мощности, а также в пиковых котельных на твердом топливе. В ряде случаев для этих объектов достаточной считается степень очистки от пыли 95-98%, которая может быть достигнута мокрыми золоуловителями на оборотной воде, что позволяет значительно сократить по сравнению с электрофильтрами капитальные затраты и металлоемкость. Так, при равных удельных затратах энергии на очистку дымовых газов в мокрых золоуловителях с коагуляторами Вентури удельная стоимость в 6 раз, а удельная металлоемкость в 8-11 раз меньше, чем у современных электрофильтров типа УГ.

Ограничения на применение мокрых золоуловителей связаны с наличием в дымовых газах золы, содержащей более 15-20% CaO . Приведенная сернистость топлива должна быть не более 0,3% МДж. Жесткость орошающей воды не должна превышать 15 мг-экв/л. Нарушение этих условий приводит к образованию твердых отложений сульфатов и карбонатов кальция в приемном патрубке, что приводит к ухудшению технико-экономических показателей. Ограничения на применение мокрых золоуловителей на энергоблоках большой единичной мощности (более 200 Мвт) связаны с существенным ухудшением эффекта рассеивания выбрасываемых из труб газов за счет значительного охлаждения их в процессе очистки (до 90°C) /5/.

2.1.3. Тканевые (рукавные) фильтры

Являются новым средством очистки. В последние годы в связи с появлением высокопрочных синтетических и минеральных волокон в ряде стран созданы и эксплуатируются установки очистки дымовых газов от золы котлоагрегатов большой производительности. В США эксплуатируется более 30 установок такого типа. Наибольшая мощность энергоблока, оснащенного тканевыми фильтрами - 460 Мвт при расходе газа около 2 млн. м³/час /1, 5/.

Эффективность очистки газов от твердых частиц составляет 99,5-99,9%. Очистка ткани производится встряхиванием, обратной продувкой. Расходы по установке тканевых фильтров равны или ниже, чем на установках с электрофильтрами. По эксплуатационным свойствам они равны.

Главный недостаток - большие размеры (скорость фильтрации газа - 1-2 м/с) и малый срок служб.

2.1.4. Электрофильтры

В настоящее время электрофильтры находят наибольшее применение для золоулавливания энергоблоков мощностью более 300 Мвт. Электрофильтры позволяют добиться высоких степеней очистки газов (99-99,9%) при гидравлическом сопротивлении не более 150 Па без снижения температуры и увлажнения дымовых газов /6/.

Современные установки для электрической очистки газов от

зола состоит из заключенных в общий корпус систем осадительных и коронирующих электродов, механизмов их встряхивания, устройств для обеспечения равномерного распределения скоростей движения газов по сечению активной зоны, агрегатов питания выпрямленным током высокого напряжения, автоматических устройств для поддержания оптимального по условиям очистки газов напряжения на коронирующих электродах и устройств для удаления уловленной зола /7, 8/.

В корпусе электрофилтра, чередуясь между собой, на строго определенных расстояниях друг от друга расположены коронирующие и осадительные электроды. Первые из них подвешены на изоляторах и к ним подведен ток высокого напряжения отрицательного знака от агрегатов питания, а вторые заземлены. В промежутках между коронирующими и осадительными электродами при подаче высокого напряжения создается неравномерное электрическое поле, имеющее наивысшую напряженность на участках наибольшей кривизны у поверхности коронирующих электродов. Вблизи этих поверхностей при достаточно высоком напряжении происходит местный пробой газов и возникает коронный разряд, являющийся источником интенсивной эмиссии электронов. Электроны и образовавшиеся в результате их движения газовые ионы при своем перемещении в электрическом поле к заземленному осадительному электроду сорбируются частицами зола и сообщают последним отрицательный заряд. Заряженные частицы зола под действием электрического поля двигаются поперек газового потока и осаждаются на заземленных электродах, отдавая им свои заряды. Осевшая зола периодически встряхивается с электродов и поступает в бункер, а из него в систему пневмо- или гидрозолоудаления.

Результаты сравнения основных показателей отечественных и зарубежных электрофилтров приведены в таблице 12.

Таблица 12

Результаты сравнительных испытаний электрофильтров /3/

Показатели	Тип электрофильтра			
	ЭЗ-3-177 СССР	"Дурги" ФРГ	"Эдгар Андре" ГДР	"СФ" Швеция
Мощность энергоблока, Мвт	300	300	300	800
Число аппаратов, шт.	2	2	2	4+2
Топливо	Смесь ГСШ, ГР, Г, Д, ДСШ	Экибастузский уголь		АШ
Температура газов, °С	116-123	129-141	122-126	128-145
Входная запыленность, г/м ³	25,5-43,0	49,7-60,7	41,6-57,4	15,6-26,
Выходная запыленность, г/м ³	0,38-0,64	1,06-3,83	0,76-1,1	-
Степень очистки, %	98,0-98,6	94,0-97,0	97,5-98,4	97,1-99,

При снижении малосернистых и маловлажных углей дымовые газы, обладая неблагоприятными электрофизическими свойствами, очищаются в электрофильтрах значительно хуже, чем при сжигании других топлив. Анализ работы электрофильтров на ТЭС показал, что основная причина менее эффективной очистки заключается в высоком удельном электрическом сопротивлении слоя золы, образующегося на осадительных электрофильтрах. Высокое удельное электрическое сопротивление золы обусловлено рядом факторов - низким содержанием серы, водорода, влаги, щелочных металлов при общепринятой в котельной практике температуре уходящих газов 120-150°С.

К наиболее характерным углям СССР продукты сгорания которых обладают неблагоприятными электрофизическими свойствами, относятся экибастузский и кузнецкий каменные угли и куучекинский уголь.

Экспериментально обнаружена зависимость удельного электрического сопротивления золы от температуры. Зависимость носит экстремальный характер: при обычной температуре уходящих газов в диапазоне 120-160°С наблюдается максимум, а при изменении температуры как в меньшую, так и в большую стороны - резкое паде-

ние удельного электрического сопротивления (рис. 1). При изменении температуры на 20° (с 170 до 150°C) удельное сопротивление снижается на порядок $/3/$.

Способы снижения удельного электрического сопротивления:

1. Глубокое охлаждение уходящих газов (до $80-100^{\circ}\text{C}$). Этот способ наряду с возможностью значительного увеличения степени очистки (уменьшение уноса золы в 2-4 раза) ведет к интенсификации коррозии и абразивного износа низкотемпературных поверхностей. Поэтому обычно глубокое охлаждение отходящих газов не используется.

2. Размещение электрофильтров перед воздухоподогревателем в области температур газов около $350-400^{\circ}\text{C}$. Преимущество этого направления состоит не только в достижении эффективной и стабильной очистки газов от высокоомной золы, но и в предотвращении загрязнения золой поверхности воздухоподогревателя. Недостатками этого способа являются: возможность значительных (до 1% общего расхода топлива) потерь тепла с "горячей" уловленной золой, большие габариты в связи с большими удельными объемами продуктов сгорания при температурах $350-400^{\circ}\text{C}$.

3. Кондиционирование дымовых газов. Данный способ заключается в изменении их свойств при добавлении к ним химических веществ или водяного пара, адсорбирующих или конденсирующихся на поверхности частиц золы и увеличивающих их поверхностную проводимость. В качестве кондиционирующих добавок применяют сернистый ангидрид, водяной пар, аммиак и другие соединения $/3, 5/$. Введение к продуктам сгорания сернистого ангидрида в количестве $2\text{Q}_{\text{прт}}$ позволяет заметно увеличить эффективность улавливания высокоомной золы. При использовании в качестве добавки аммиака для угольной ТЭО мощностью 4 млн. Квт понадобилось бы около 100 т/сутки 25%-ой аммиачной воды. Значительные перспективы имеет охлаждение и увлажнение дымовых газов путем полного испарения влаги (воды или химотоков электростанции) в газоходе перед электрофильтром. Это наиболее дешевый и простой способ кондиционирования. Для экибастузских углей разработана подобная система золоулавливания, обеспечивающая степень очистки от золы 99,5-99,7% $/2, 4/$.

Необходимым мероприятием на ближайшую перспективу является

оснащение отечественных электростанций, сжигающих мазут, оборудованием для улавливания из дымовых газов твердых продуктов сгорания. В результате сжигания мазута в составе твердых отходов обнаруживаются такие экологически опасные компоненты, как окислы никеля, ванадия и др. Для достижения санитарных норм необходимая степень очистки газов должна составлять 70-75%. Улавливание взвешенных частиц из дымовых газов мазутных котлов позволяет утилизировать также один из ценнейших компонентов - ванадий (содержание его в уловленном продукте в пересчете на V_2O_5 может достигать 25%). Этим путем можно улавливать до 70-75% ванадия, содержащегося в исходном топливе /2/.

2.1.5. Требования к эффективности очистки и экономика золоочистки

Электрофильтры и рукавные фильтры для улавливания золы ТЭС развитых капиталистических стран имеют гарантированную эксплуатационную очистку свыше 99,5% (лучшие отечественные электрофильтры обеспечивают степень очистки на уровне 98%). Средняя степень очистки газов от золы на ТЭС по Минэнерго СССР составляет 94,3%, что значительно ниже мирового уровня.

В США типичная ТЭС в 70-х годах оснащалась электрофильтрами с КПД $\eta = 97\%$ стоимостью 20 дол./кВт. К началу 80-х годов средняя эффективность электрофильтров увеличилась до 99,5%, а стоимость для высокосернистого угля составляла 35 дол./кВт, для малосернистого, дающего трудноуловимую мелкодисперсную золу, - 85 дол./кВт. Повышение эффективности электрофильтров в США в середине 80-х годов привело к возрастанию капитальных затрат на электрическую очистку газов от золы в среднем до 47 дол./кВт установленной мощности (на блоках 500-1000 МВт), что составляет около 13% от стоимости электростанции. В СССР удельные затраты на электрофильтры к блокам 200-500 Мвт составляют 3,5-4,8 руб./кВт, т.е. 3-4% от стоимости электростанции /1/.

Анализ затрат на золоулавливание на тепловых электростанциях Швеции приведен в таблице 13.

Таблица 13

Затраты на золоочистку на ТЭС Швеции при норме
выбросов $50 \text{ мг/м}^3 / \text{I/}$

Установки для улавливания золы	Полные среднегод. затраты, коп/(кВт.ч)	Удельные капитальные затраты	
		руб./кВт	% от стоимо- сти ТЭС
Электрофильтры			
- для нормальных углей	0,06	22,5	5
- для плохих углей	0,09	15,0	3
Рукавные фильтры			
- низконагруженные	0,087	18,75	4
- высоконагруженные	0,072	15,0	3

В соответствии с данными ВТИ им. Ф.Э. Дзержинского на перспективных энергоблоках мощностью от 200 Мвт и выше с учетом современных требований должны устанавливаться электрофильтры со степенью очистки 99-99,9%, определяемой конкретными условиями (зольностью, мощностью станции, регионом).

В таблице 14 приводятся данные о стоимости, металлоемкости и удельном активном объеме электрофильтров, необходимых для обеспечения требуемой степени очистки от золы продуктов сгорания основных твердых топлив СССР.

В случае сжигания экибастузского и кузнецкого углей учтена необходимость кондиционирования дымовых газов перед электрогазоочисткой или установки фильтров большого объема, что также отражено в таблице 14.

Таблица 14

Характеристики перспективных электрофильтров ТЭС

Источники топлива	Степень очистки, %	Объем активной зоны, м ³ /Мвт	Металлоемкость		Общая стоимость руб/кВт
			Оборудован. кг/кВт	Всего	
1. КАТЭК	99	27	3,1	5,1	6,8
	99,8	38	4,3	7,2	9,5
2. ЭТЭК	99,8	50	5,7	9,5	12,5
3. Европейская часть	99	30	3,4	5,7	7,5
	99,8	38	4,3	7,2	9,5
4. Кузбасс	99	37	4,2	7,0	9,2
	99,8	50	5,7	9,5	12,5
5. Дальний Восток	99	28	3,2	5,3	7,0
	99,8	38	4,3	7,2	9,5
6. Сланец	99,9	45	5,2	8,6	11,2

На ТЭС СССР применяются различные системы золоулавливания. Их сравнительный технико-экономический анализ приведен в таблице 15.

Таблица 15

Технико-экономические показатели отечественных золоуловителей /9/

Тип золоуловителя	Степень очистки %	Капитал. вложения руб/ (1000 м ³)	Затраты на обслуживан. коп/(1000 м ³)	Расход энергии кВт.ч/ (1000м ³)
Батарейные циклоны	93	200-690	0,9-1,9	0,54-0,7
Мокрые золоуловители с трубами Вентури -				
- МС УО ОРГРЭС	96	120-186	0,74-1,0	0,52-0,7
- МС ВТИ	96	93-146	0,6-0,82	0,44-0,56
Электрофильтры				
- УГ2	98	825-1080	2,0-2,5	0,5-0,6
- УГ3	99	800-1060	2,2-2,9	0,76-1,0

Приведенные удельные затраты на очистку газов в золоуловителях различного типа в зависимости от степени очистки характеризуются резким увеличением, начиная с величины 97-98% /1/.

Суммарные капитальные затраты на электрогазоочистку, необходимые для выполнения природоохранных требований, приведены в таблице 16 (данные Минэнерго СССР).

Таблица 16

Затраты на электрогазоочистку (млн. руб.)

Годы	Европейская часть	Восточная Сибирь	Урал и ЭТЭК	Итого
1991-1995	140	64	57	261
1995-2000	144	73	24	241

Таким образом, из проведенного анализа можно сделать вывод о том, что основными направлениями в развитии методов золоочистки дымовых газов ТЭС являются и электрозолоочистка, и применение тканевых фильтров. При сжигании сернистых углей предпочтение отдается электрофильтрам, а тканевые фильтры являются более экономичными при сжигании малосернистых углей /1/.

2.2. Выбросы диоксида серы дымовыми газами ТЭС и пути их сокращения

Диоксид серы является одним из основных загрязнителей атмосферы в результате деятельности человека. Известно, что главным источником выбросов сернистых соединений является энергетика.

Являясь одной из причин кислотных дождей, диоксид серы попадает под жесткие ограничения по предельно допустимым концентрациям в воздухе населенных мест (табл. 17).

Таблица 17

Допустимые концентрации SO_2 /10/

Страна	Среднегодовая концентрация	Среднесуточная концентрация	Максимальная разовая
	мг/м ³	мг/м ³	мг/м ³
Австрия	0,05-0,10	0,07-0,15	0,5
Бельгия	0,08-0,18	0,25-0,35	0,5
Болгария	-	0,05	0,5
Чехословакия	0,06	0,15	0,5
Дания	-	-	0,21-0,36
Финляндия	0,07	0,3	0,65
Франция	-	0,25	-
Голландия	0,075	0,20-0,50	0,83
Италия	-	0,39	0,79
Япония	-	0,1	0,26
Югославия	-	0,15	0,5
Канада	0,03-0,06	0,15-0,80	0,45-0,80
ГДР	0,15	-	0,50
ФРГ	0,14	-	0,40
Норвегия	0,025-0,06	0,05-0,15	0,15
Польша	0,064	0,35	0,90
Румыния	-	0,25	0,75
США	0,08	0,365	1,30
СССР	0,02-0,05	0,5	2,5
Испания	0,065	0,15	-
Швейцария	0,06	-	0,30
Швеция	0,10	0,30	-

Минимальные значения концентраций означают желаемый уровень эмиссии SO_2 , а максимальные значения - приемлемый уровень, который ещё может допускаться.

Общий выброс диоксида серы тепловыми станциями Минэнерго составляет около 9 млн.т/год /11/. Приближенная структура выбросов сернистого ангидрида всеми ТЭС системы Минэнерго СССР, сжигающими твердое и жидкое топливо приведена в таблице 18.

Таблица 18

Структура выбросов SO_2 тепловыми электростанциями (в %)

Составляющие суммарного выброса	Относительный выброс SO_2			
	1975	1980	1985	1990 (расчет)
От сжигания всех видов твердого топлива	60,8	61,6	71,6	77,9
В том числе:				
- высокосернистых углей	42,5	44,6	40,3	39,5
- колчеданной серы этих углей	26,8	28,2	25,5	25,0
От сжигания сернистого мазута	39,2	38,4	28,4	22,1
ИТОГО	100	100	100	100

Возрастающий вклад в "энергетическое" загрязнение атмосферы диоксидом серы (с 60,8 до 77,9%) вносят электростанции на твердом топливе, роль которых в общем топливном потреблении будет возрастать /12/. Снижение использования в теплоэнергетике мазута привело к сокращению вклада в выбросы SO_2 ТЭС, работающих на мазуте. Вовлечение в энергетику малосернистых углей Канско-Ачинского, Экибастузского, Кузнецкого бассейнов привело к снижению вклада в выбросы SO_2 высокосернистых углей.

Выбросы оксидов серы зависят от качества сжигаемых топлив. На основе данных /12/ можно привести характеристику содержания диоксида серы в отходящих газах при сжигании различных видов топлива на крупных конденсационных ТЭС.

Таблица 19

**Характеристика отходящих газов при сжигании
различных видов топлива**

Топливо	Выход газов при нормальн. условиях $\text{м}^3/(\text{квт.ч})$	Выход окислов серы, $\text{г}/(\text{квт.ч})$	Концентрация диоксида серы в отход. газах
			$\frac{\text{г}/\text{м}^3}{\% \text{ об.}}$
Березовский бурый уголь	4,35	2,1	<u>0,48</u> 0,017
Кузнецкий СС уголь	4,1	3,5	<u>0,85</u> 0,03
Донецкий тощий уголь	4,0	21,6	<u>5,4</u> 0,19
Экибастузский уголь	4,05	9,1	<u>2,2</u> 0,077
Сланцы эстонские	5,2	18,5	<u>3,6</u> 0,13
Подмосковный бурый уголь	4,8	53,5	<u>11,1</u> 0,39
Мазут ($S^p = 3\%$)	4,0	15,9	<u>4,0</u> 0,14

Из таблицы 19 однозначно можно сделать вывод о том, что при выработке одинакового количества электроэнергии на базе кузнецкого угля выбросы SO_2 в атмосферу будут в 15 раз меньше, чем при использовании подмосковного угля.

Концентрация диоксида серы в отходящих газах колеблется от $0,48 \text{ г}/\text{м}^3$ до $11,1 \text{ г}/\text{м}^3$, что превышает допустимые концентрации для вновь создаваемых энергетических мощностей в ФРГ /13/, США /14/, Японии /15/.

Необходимость сокращения выбросов сернистого ангидрида особенно актуальна для европейской части страны (Донбасс и Центр), а также для отдаленных районов Урала, Казахстана и Сибири /12/.

С этой целью значительная часть природного газа, добываемого в СССР и являющегося наиболее "благородным" топливом, направляется для использования в европейскую часть страны. При дальнейшем сохранении этой тенденции основная масса газа должна сжигаться на ТЭС, расположенных в черте города.

Обращает на себя внимание политика цен, не стимулирующая производство масло-сернистых мазутов с пониженным содержанием ванадия /12/.

Помимо организационных общеэнергетических мероприятий, связанных с перераспределением топливных ресурсов, имеются и мероприятия, непосредственно предназначенные для уменьшения выбросов двуокиси серы. К ним традиционно относят:

1. Предварительное извлечение серы в результате механического, химического или иного обогащения жидкого и твердого топлива на специализированных предприятиях или электростанциях.
2. Связывание серы в процессе сжигания топлива.
3. Сероочистка дымовых газов.

2.2.1. Предварительная обработка топлива

Можно разделить предварительную обработку жидкого и твердого топлива, обладающую рядом специфических особенностей.

В твердом топливе сера содержится в трех основных формах: включений колчедана, главным образом в виде органических соединений топлива, в форме сульфатных солей кальция и щелочных металлов. Можно привести данные о вкладе различных модификаций включений серы в общее серосодержание топлива /12/.

Таблица 20

Районы Донбасса	Общее серосодержание, %	Из HCl, %					
		Колчеданная (сульфидная)		Сульфатная		Органическая	
		абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.
Лисичанский	3,94	2,19	55,6	0,17	4,3	1,58	40,1
Белокалит- венский	3,29	2,84	74,9	0,10	2,7	0,85	22,4
Ворошилов- градский	3,66	2,25	61,5	0,10	2,7	1,31	35,8
Центральный	3,39	2,29	67,5	0,10	3,0	1,0	29,5
Алмазно- Марьевский	3,33	1,93	58,0	0,10	2,0	1,3	39,0

Как видно из таблицы 20, основной вклад в серосодержание донецких углей вносит колчеданная сера. Если рассматривать данные по всем твердым топливам, то следует отметить следующие закономерности:

- высокосернистые угли - преобладает колчеданная сера;
- малосернистые угли - преобладает органическая сера;
- среднесернистые - обе формы присутствуют в равных соотношениях, Вклад сульфатной формы слишком мал.

Для ряда углей европейской части СССР доля колчеданной серы составляет от 50 до 70% /12/. В углях, распространенных в США, сера в форме колчедана может составлять от 30 до 70% общего её содержания /16/. Органические формы серы могут быть удалены из топлива лишь при гидротермальной обработке в результате обработки водяным паром или водородом и при наличии катализатора. Колчеданная сера удаляется с помощью сухих или мокрых методов физического обогащения.

Физическая очистка угля представляет собой процесс измельчения угля до той окружности кусков, в которой вкрапленный минерал высвобождается из структуры угля. Затем минеральные и угольные частицы разделяют методами, основанными на разности их плотностей или поверхностных свойств. В результате такой очистки потенциальные выбросы SO_2 при сжигании угля могут быть уменьшены

на 10-50% в зависимости от разновидности угля и процессов его обработки. В США в 1979 году было 460 заводов по физической очистке угля. Они в состоянии переработать около 40 млн.т угля в год. В 1979 году проведенная на данных заводах очистка привела к уменьшению потенциального выброса SO_2 более чем на 1,7 млн. т/год /16/.

Наибольшее распространение имеют гидравлические системы разделения и процессы пенной флотации масляной агломерации /17/. Технологическая схема извлечения серы, включает измельчение угля и классификацию по размерам; крупный, средний, и мелкий уголь обрабатываются в разных циклах (рис. 3) /16/.

На ТЭС, где уголь сжигается в пылевидном состоянии, легко реализуются системы воздушной сепарации. Например, каждая система, реализованная на Каширской ГРЭС, позволяла извлекать до 75% колчедана, причем доля угля и породы в извлеченной массе составляла около 1% по отношению к расходуемому топливу.

Наиболее сложной задачей является извлечение колчедана из каменных углей, где колчедан равномерно распределен в виде мелких включений. Перспективные разработки связаны с применением размельчения угля до размеров менее 1000 мкм и последующей магнитной сепарацией /12/.

Для отделения органической серы приходится применять сложные и дорогостоящие процессы с целью разрушения сернистых соединений, входящих в состав органической массы углей. Наиболее обещающими процессами являются окисление и обработка щелочами. При окислении используется воздух, кислород, хлор, азот или сульфат железа. При наиболее эффективной щелочной обработке применяют водные растворы на основе гидроксида натрия, гидроксида кальция или гидроксида калия /17/. Одновременно с извлечением органической серы такие методы позволяют практически полностью извлечь колчеданную серу. Наиболее эффективные процессы обеспечивают преобразование более 55% серы сульфидной и около 50% серы органической в формы, которые поддаются извлечению. Исключительно трудно добиться извлечения более 50% органической серы без существенной потери углем энергии /12/.

Учитывая необходимость достижения в развитых странах высоких степеней уменьшения потенциальных выбросов SO_2 (на 70-90), перспектив

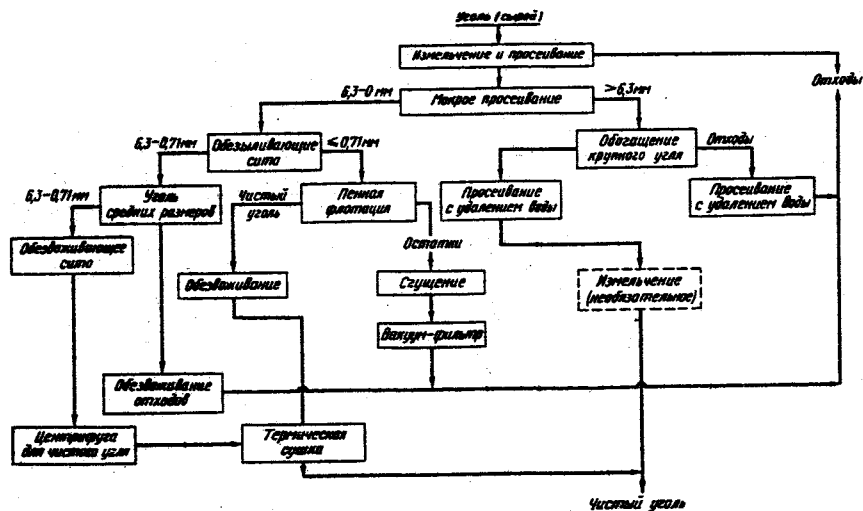


Рис. 3. Схема глубокой сероочистки угля /16/.

промышленного применения большинства процессов удаления серы из угля остаются проблематичными. Лишь химические методы по достигаемой полноте удаления серы могут отвечать указанным требованиям и конкурировать по стоимости с установками по сероочистке дымовых газов /16/.

2.2.2. Удаление серы из жидкого топлива

В целом оценки показывают примерное равенство приведенных затрат на удаление серы из жидкого топлива или очистку дымовых газов после энергетических установок. Наиболее отработан в промышленности метод косвенного обессеривания, заключающийся в вакуумном отделении тяжелой части нефти, гидрообессеривании легких компонентов с последующим смешением с частью тяжелых остатков для получения котельного топлива с более низким содержанием серы. Косвенный способ позволяет получать котельное топливо с содержанием серы около 1% мас.

В ряде промышленных стран реализован способ прямого обессеривания, по которому гидроочистке подвергается весь нефтяной остаток без удаления нефтяной части.

В Японии в середине 70-х годов суммарная мощность установок, производящих обессеренное топливо, составляла 40 млн. т/год. Стоимость маслосернистого мазута увеличивается при такой обработке примерно в 2 раза.

В СССР разработаны технологии производства маслосернистого жидкого топлива, что приводит к его удорожанию на 3 руб. за 1 т на каждые 0,5% удаленной серы /3/.

Существующие цены на жидкое топливо не стимулируют его производство, однако перспективность этого направления несомненна. Это связано с повышением срока службы на маслосернистом топливе энергетического оборудования и получением на нефтеперерабатывающих заводах ценного продукта — элементарной серы.

2.2.3. Изменение технологии сжигания топлива

Одним из перспективных методов является создание котлов с топками кипящего слоя (КС), в которых сжигается раздробленный уголь (с частицами 8-10 мм) с добавкой в зону горения сорбента сернистых соединений — известняка или доломита.

Сжигание топлива в КС без давления за последнее время стало широко принятой технологией. В ФРГ работает 35 котлов с суммарной мощностью 1,7 Гвт, крупнейший из них имеет мощность 300 Квт /18/. Сжигание угля в КС без давления осуществляется в двух вариантах: стационарный кипящий слой и циркуляционный кипящий слой. Большинство установок, действующих в настоящее время, относятся к типу стационарных КС. В СССР данный способ называют также аддитивным.

При оптимальных условиях и молярном отношении ($\text{Ca/S} = 2$) в стационарных КС может быть уловлено до 80% диоксида серы. Степень абсорбции SO_2 существенно зависит от свойств известняка. Для различных сортов известняка его реакционная способность относительно сорбции SO_2 может изменяться в 5 раз /18/.

При использовании более совершенного метода — циркуляционного КС — размеры частиц материала и угля могут быть значительно меньше, что обеспечивает их циркуляцию с помощью системы циклонов. Основная фирма, выпускающая котлы с циркулирующим КС — "Альстрем" (Финляндия). Самый крупный котел имеет мощность 291 Мвт.

Перспективным путем в настоящее время является использование КС под давлением. Оптимальным считается давление 0,8-1,6 МПа для использования энергии топочных газов в газотурбинных установках. Результаты испытаний опытной установки в Великобритании продемонстрировали возможность 90% улавливания SO_2 (при соотношении $\text{Ca/S} = 2,3$) и сжигания концентрации окислов азота до 300-500 мг/м³. В ряде фирм ФРГ, США, Финляндии ведется разработка опытно-промышленных установок мощностью от 70 до 300 МВт.

Достоинствами сжигания углей в КС считаются /19/:

- сжигание низкосортных углей при низких температурах (800-900°C);
- снижение образования окислов азота на 30-40%;

- увеличение теплового напряжения на единицу объема котла и уменьшение габаритов.

К числу проблем, возникающих при использовании КС относят:

- трудности в стабильной подаче воздуха в олоу;
- значительные перепады температуры (до 100°C) и содержания кислорода и окиси углерода (до 13-15%) из-за неравномерного распределения топлива.

Испытания котлов в КС показали, также, что возникают прочные отложения золы и сульфата кальция на поверхностях нагрева, расположенных в газоходах котлов при температурах $700-1000^{\circ}\text{C}$. Способом преодоления этого явления служит добавление мелкоизмельченного известняка (доломита) непосредственно в зону горения вблизи горелочных устройств.

Массовое применение технологии сжигания в КС, в первую очередь для углей с высоким содержанием Ca/S (больше 2), ожидается в течение 1990-1995 гг. /1/.

Другим направлением в экологически чистом использовании углей является создание парогазовых установок с внутрицикловой газификацией угля (ПГУ). В Великобритании ведутся проектные работы по созданию ТЭЦ мощностью 4×500 Мвт с ПГУ /18/.

Применение ПГУ позволяет снизить выбросы диоксида серы до величины 50 мг/м^3 , а окислов азота до 80 мг/м^3 . В соответствии с выводами специалистов ФРГ и США применение ПГУ обходится дешевле, чем создание обычной паросиловой установки, оснащенной сероочисткой. В целом направление газификации угля является перспективным для применения на действующих ТЭЦ.

Примером такой установки может служить схема, предлагаемая фирмой "Вестингауз электрик" (США) /12/. Дробленый уголь подсушивается в сушилке с кипящим слоем и подается в реактор, где он подвергается пиролизу при температуре $720-950^{\circ}\text{C}$ и из него выделяется летучая зола и сера. В качестве сорбента используется известняк (CaO). Окончательная газификация образовавшегося в реакторе кокса (с низким содержанием серы) происходит в газогенераторе при температуре 1160°C с использованием паровоздушного дутья. Выбросы серы при такой организации процесса уменьшаются на 95%, выбросы окислов азота - на 90%.

Промышленное внедрение таких установок позволяет коренным образом решить проблему защиты окружающей среды от вредных выбросов тепловых электростанций /12, 16, 18/.

2.2.4. Методы сероочистки дымовых газов

Первая в мире крупная промышленная установка сероочистки на основе мокрого известнякового метода, очищающая $3 \text{ млн. м}^3/\text{ч}$ аглозатов, была введена в эксплуатацию на Магнитогорском металлургическом комбинате в 1961 году. В настоящее время эта установка улавливает в год около 100 тыс. т диоксида серы /18/.

Важным фактором, способствующим распространению процесса сероочистки, является то, что современные требования к теплоэлектростанциям в отношении надежности и экономичности распространяются и на установки сероочистки, которые рассматриваются как неотъемлемая часть станции. Так, автоматизация и минимальный расход энергии являются самыми необходимыми и важными аспектами. На современных установках мокрой известняковой сероочистки процесс ведется автоматически, включая пуск и установку. Работа такой автоматизированной установки контролируется одним оператором со щита управления. Оптимизация режимов работы установки сероочистки при быстрых вынужденных колебаниях режимов работы котлов осуществляется с использованием математических моделей /20/.

Самостоятельную проблему представляет подогрев дымовых газов после установок мокрой сероочистки, поскольку в процессе абсорбции диоксида серы водными растворами или суспензиями очищаемый газ охлаждается до точки росы этого газа. При такой температуре газ нельзя подавать в дымовую трубу, так как происходит конденсация на стенках трубы, что приводит к её разрушению и, самое главное, ухудшает условия рассеивания такого газа в атмосфере. Таким образом, перед выбросом в атмосферу газы, очищенные от серы, должны быть нагреты на $20-30^\circ\text{C}$ выше температуры точки росы.

Эта проблема решается несколькими путями: смешением очищенных газов с горячими дымовыми газами, подогревом отходящих газов в калориферах или теплообменниках газ-газ /20/.

Первые промышленные установки очистки дымовых ТЭС газов от диоксида серы появились в 70-е годы в Японии и США. Особенно интенсивно сооружение сероулавливающих установок велось в Японии в связи с тем, что быстрое развитие энергетики, базирующейся на привозном топливе, при ограниченной территории страны создало в ряде регионов страны очень напряженную экологическую обстановку. В настоящее время в Японии эксплуатируются более 70 крупных установок сероочистки на тепловых станциях, сжигающих мазут и уголь.

В США в 1986 году действовало 124 сероулавливающих установок с суммарной мощностью электростанций, газы которых подвергаются очистке, 70 тыс. Мвт, что составляет примерно 25% всей установленной мощности /21/.

В ФРГ к 1988 году 34 угольных ТЭЦ суммарной мощностью более 35 тыс. Мвт оснащены сероулавливающими установками. Все вновь строящиеся ТЭЦ и отопительные котельные должны быть оснащены установками сероочистки ко времени пуска в эксплуатацию /18/.

В настоящее время разработано большое количество промышленно поставляемых установок сероочистки различного типа. Наиболее распространены системы с прямой абсорбцией диоксида серы из отходящих газов с помощью извести или известняка (табл. 21).

Таблица 21

№ п/п	Метод очистки	Всего модификаций	Из них промышленно разрабатанных	Из промышленных		
				планируется	строится	эксплуатируется
1.	Прямая известково-известняковая абсорбция	27	20	-	2	18
2.	Косвенная известково-известняковая абсорбция	15	11	3	-	8
3.	Абсорбция соединениями натрия	7	6	-	-	6
4.	Сухие системы (полусухие способы)	10	7	4	-	3

Таблица 21 (окончание)

№ п/п	Метод очистки	Всего модификаций	Из них промышленно-разработанных	Из промышленных		
				планируется	строится	эксплуатируется
5.	Сорбция щелочными и щелочноземельными соединениями	44	13	2	2	9
6.	Абсорбция на активированном угле	7	4	2	-	2
7.	Каталитическое восстановление и окисление	16	5	1	-	4
8.	Другие способы	18	4	-	1	3
ИТОГО		144	70	12	5	53

Дадим краткую характеристику основных классов способов. Так, например, применение мокрого известнякового метода без производства товарного гипса требует не только больших площадей, но и является потенциальным источником экологической опасности. Для энергоблока 500 Мвт требуется отстойный резервуар площадью 160 га. В случае же использования полусухих методов на блоке той же мощности необходимо предусмотреть удаление и хранение 15-40 млн. т сухих отходов за 25-летний период эксплуатации /22/.

Высокие издержки, связанные с захоронением отходов, стимулируют исследования в области переработки отходов полусухой очистки, например, путем окисления сульфита кальция для получения технического ангидрида. Сложность заключается в присутствии хлоридов, содержание которых строго регламентируется.

Типичная схема материальных потоков для энергоблока при оснащении её системой сероочистки с получением товарного гипса приведена на рисунке 4.

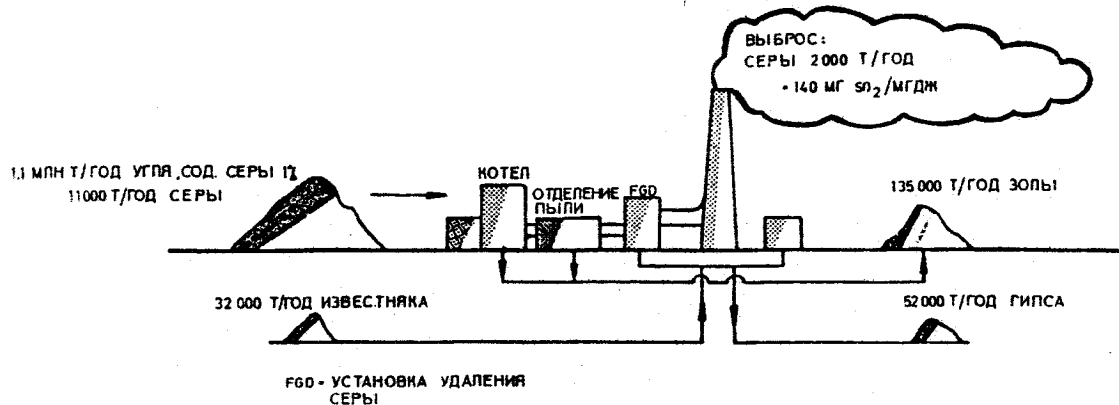


Рис. 2. Материальный баланс типичной угольной ТЭС 500 Мвт, работающей на мокром способе известняка/гипса и техники удаления серы на 1 тонну удаленной серы получается пр. 5,5 т чистого гипса /17/.

В ФРГ основное направление в сероочистке заключается в получении гипса. По оценкам /23/ в 1995 году производство гипса в ФРГ на установках сероочистки составит около 3,4 млн.т/год при производстве в настоящее время природного гипса 5,6 млн.т/год.

Другие продукты утилизации уловленного диоксида серы, получаемые на газоочистных установках ФРГ, США и Японии, составляют лишь несколько процентов по отношению к гипсу. Так, в ФРГ получают из дымовых газов: 30 тыс.т/год жидкого диоксида серы, 35 тыс.т/год элементарной серы и 32 тыс.т/год серной кислоты /18/. Кроме того получаемая на четырех установках смесь сульфата и нитрата аммония сбивается в качестве удобрения в азиатские страны.

Достоинство полусухих методов заключается в относительно низких капитальных затратах, отсутствии сточных вод и меньших расходах на подогрев очищенного газа по сравнению с мокрыми методами сероочистки, так как очищенные газы имеют температуру на 5-10°C выше точки росы.

Основные недостатки полусухих методов заключаются в большом расходе дорогостоящего сорбента - для достижения 90%-й очистки необходим более чем трехкратный избыток $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от стехиометрически необходимого ($\text{Ca}/\text{S} \geq 3$). Кроме того получающийся продукт содержит большое количество сульфита, что существенно усложняет и удорожает его использование и захоронение.

Несмотря на указанные недостатки, полусухие методы рассматриваются как конкурентоспособные по отношению к мокрому известняковому методу для блоков мощностью менее 300 Мвт, сжигающих малосернистый уголь, при условии, что эффективность сероочистки 70% является достаточной. Данные способы находят все возрастающее применение.

Остальные методы, как правило, не находят своего применения в промышленности. Об этом свидетельствуют и данные таблицы 22 /1/.

Таблица 22

Применение различных процессов очистки дымовых газов
в энергетике США (в %)

Процессы	1977 г.	1978 г.	1980 г.
Мокрые	99,7	97,4	94,8
Сухие	0,3	2,6	5,2
Регенеративные	5,4	6,9	6,8
Нерегенеративные	94,6	93,1	93,2
С сорбентом			
- кальциевым	88,7	88,3	89,3
- натриевым	9,0	8,8	7,1
- магниевым	2,3	2,9	3,6
Общая мощность электростанций	36,0	50,4	97,0

Основные технологические особенности применяемых процессов сероочистки описаны ниже.

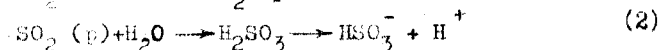
Известковый процесс /16, 24/

Это мокрый процесс, дающий отходы при абсорбции SO_2 в виде щелочного шлама, образующегося из извести, циркулирующей в абсорбционной башне-скруббере. Известь реагирует с SO_2 содержащимся в отходящих газах. При взаимодействии образуется сульфит и сульфат кальция, которые отделяются с помощью отстойников и фильтров. Исключенный шлам может быть химически стабилизирован с целью превращения в инертный материал, пригодный для смешивания с почвой, или слит в шламовые пруды, оборудованные средствами, предотвращающими загрязнение почвы и почвенных вод.

Эксплуатация известковых систем обессеривания отходящих газов на ряде энергетических установок показала возможность более 90%-й очистки от SO_2 .

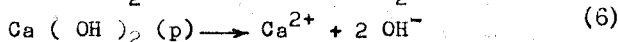
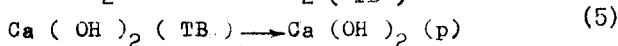
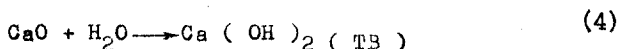
Химия процесса

При абсорбции SO_2 распыленной жидкостью протекают следующие реакции:

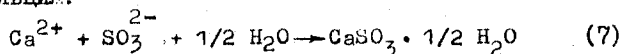




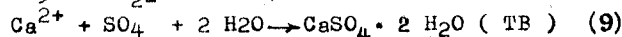
Известь в шламе выступает в следующие реакции:



Сульфит-ион, образующийся по реакции (3), соединяется с кальцием, образующимся по реакции (6), давая нерастворимый полугидрат сульфита кальция:



Кроме того, сульфит-ион в конечном итоге превращается в гипс по следующим реакциям:



Количество извести, необходимое для процесса, и количество получаемого шлама рассчитывают на основе реакций (1)–(9). При чистоте извести 95% и выполнении стехиометрии потребность в извести составляет 1,05 по массе от количества улавливаемого SO_2 .

Описание системы

Оборудование известковой системы обезсеривания отходящих газов группируется по следующим операциям:

- Вымывание или абсорбция. Включает SO_2 -скрубберы, танки и циркуляционные насосы.

- Обработка отходящих газов. Включает входные и выходные газоходы, перегреватели и вентилятор.

- Обработка извести и приготовление шлама. Включает оборудование для разгрузки и приготовления извести, оборудование для обработки извести и получения шлама.

- Обработка шлама. Включает отстойник и фильтр, если используется для обезвоживания шлама, насос для шлама, оборудование для удаления шлама.

Схема типичной известковой системы оероочистки приведена на рисунке 5.

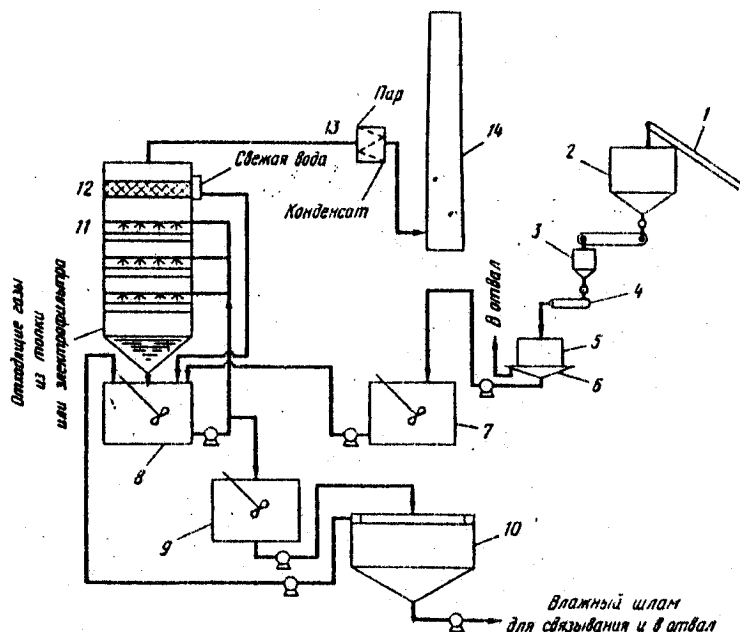


Рис. 5. Схема типичной известковой системы обессеривания отходящих газов /8/.

1 - закрытый транспортер; 2 - бункер для складирования извести; 3 - рабочий бункер с известью; 4 - шнековый транспортер; 5 - подача свежих порций воды; 6 - раскислитель; 7 - танк для свежего абсорбента; 8 - рециркуляционный танк; 9 - сбросной танк; 10 - осветитель; 11 - абсорбер тарельчатого типа; 12 - отстойник для брызг; 13 - перегреватель; 14 - труба.

Отвод шлама

Переработка шлама, образующегося в системах сероочистки, может состоять из нескольких стадий. Шламовый поток постоянно подается из скруббера в шламовый контур. Поскольку этот поток содержит много воды (обычно около 90%), требуется отделение жидкой фазы от твердой. Шлам, получающийся в результате сероочистки, тиксотропен, что затрудняет его хранение.

Типичная схема переработки шлама включает отстой твердой фазы, обезвоживание, связывание и транспортировку для окончательного сброса. Для седиментации используются обычно отстойники; отделенная вода направляется обратно в скрубберный контур; частично обезвоженный шлам поступает на дальнейшее обезвоживание. Если для дальнейшего обезвоживания используются вакуумные фильтры, то обезвоженный кек содержит около 60% твердого вещества. Дальнейшее обезвоживание требует значительных затрат энергии.

После вакуумной фильтрации кек переносят в танк, куда добавляют также реагенты, повышающие его устойчивость, производят тщательное перемешивание. Этот процесс сводится к физической и химической стабилизации шлама, снижающей его потенциальную способность загрязнять окружающую среду.

Известняковый процесс / 8, 18, 19 /

Обессеривание с помощью известняка имеет много общего с обессериванием с помощью извести. В известняковом процессе в качестве абсорбента используется известняковый шлам. В этом случае требуется другое оборудование для приготовления суспензии. Известняковый процесс требует большего отношения жидкость/газ из-за более низкой реакционной активности известняка по сравнению с известью. Точное значение соотношения жидкость/газ зависит от степени улавливания SO_2 , концентрации его в поступающем потоке, начального значения pH абсорбента. Сходство двух этих процессов позволяет сконструировать единую систему для извести и известняка.

Химия процесса

Химия известнякового процесса отличается от химии известкового только тем, что ион кальция, связывающий SO_2 , высвобождается иначе. В известняковом процессе протекают следующие реакции:

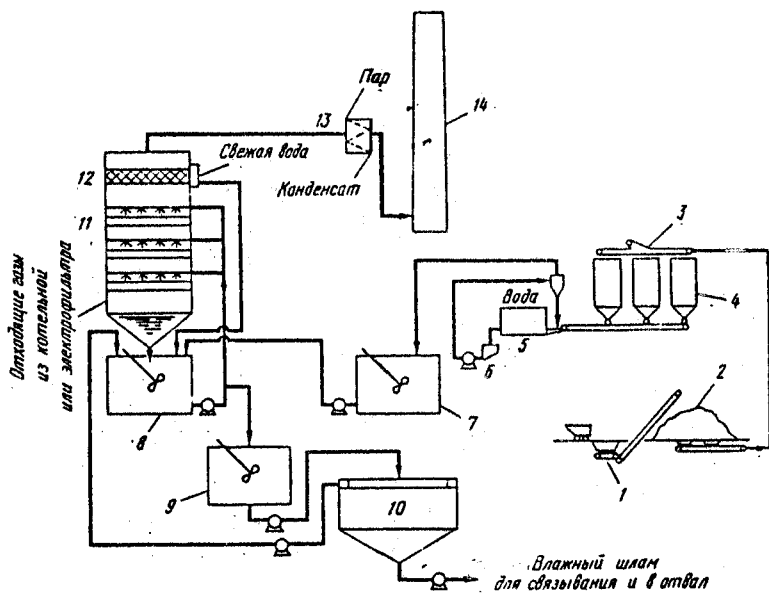
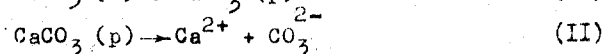
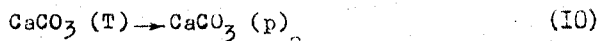


Рис. 6. Схема известняковой системы обессеривания отходящих газов /8/.

1 - бункера, конвейеры, транспортеры; 2 - известняк (запас в кучах); 3 - загрузочный транспортер; 4 - известняковые бункера; 5 - шаровая мельница; 6 - зумпфнасос; 7 - танк для свежего абсорбента; 8 - рециркулирующий танк; 9 - сливной танк; 10 - осветлитель; 11 - абсорбер тарельчатого типа; 12 - туманоуловитель; 13 - перегреватель; 14 - труба.



Остальные реакции совпадают с известковым процессом.

Шлам известнякового процесса содержит полугидрат сульфита кальция, карбонат кальция, гипс, примеси к известняку и избыток непрореагировавшего известняка.

Описание схемы (рис. 6 /8/).

Большая часть аппаратов аналогична аппаратам известкового процесса. Главное отличие заключается в системе подачи питания и приготовления абсорбента. В известняковом процессе исходный материал подвергают дополнительному измельчению. Хотя известняковая пыль с размером частиц менее 200 меш может быть приготовлена в виде готового продукта заранее, этого обычно избегают. Сырой известняк можно складировать в кучах без защиты от атмосферных осадков, поэтому известняк можно запасать в больших количествах.

Эффективность системы удаления SO_2 зависит от стехиометрии подачи известняка до определенного предела, после которого увеличение количества известняка не влечет за собой повышения эффективности улавливания.

Поскольку реакционная способность известняка ниже, чем известковой, то отношение жидкость/газ в случае известняковой системы выше, как и время пребывания шлама в танке по сравнению с известковой. Типичные значения жидкость/газ для известняковой системы лежат в пределах 10-12,5 л/м³ (в случае использования распылительных башен).

При снижении pH повышается степень использования известняка, но снижается эффективность улавливания SO_2 . Для преодоления этих трудностей предложены системы с многоступенчатым контактированием при поддержании различных pH на различных ступенях.

Жидкость с малым pH контактирует с отходящими газами на начальной ступени, где удаляется часть SO_2 и завершается растворение известняка. Жидкость с высоким pH контактирует с газом на второй ступени, где завершается удаление SO_2 . Жидкость после контактирования на второй ступени подается в первую, а свежая известняковая суспензия добавляется в контур второй ступени.

Конкретные испытания по удалению SO_2 показывают, что известняковые системы могут обеспечить эффективность улавливания 90% и выше и эксплуатироваться с достаточной надежностью.

Модификации способов

1. В качестве абсорбента используется смесь извести с щелочной летучей золой /16/.

2. В качестве абсорбента применяют смесь известняка и щелочной золы ТЭС /24/.

3. В качестве добавок в известковые и известняковые суспензии вводят:

- адипиновую кислоту,
- тиосульфат натрия,

которые уменьшают образование окалины, повышают эффективность удаления SO_2 , минимизируют колебания pH при изменении SO_2 на входе /16/.

4. Применение в качестве абсорбента смеси извести с оксидом магния для высокосернистых углей объясняется большой буферностью раствора по SO_2 .

Двухщелочной процесс /13, 16, 23/ (рис. 7).

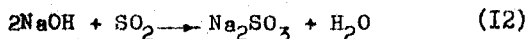
Двухщелочная очистка - это непрямой известковый или известняковый процесс. При этом процессе SO_2 погашается натриевым раствором в абсорбере, а затем раствор регенерируется в отдельной системе, взаимодействуя с кальциевым шламом. Регенерированный абсорбент рециркулирует в абсорбционный контур; смесь сульфита и сульфата кальция осаждается и удаляется.

Химия процесса

Щелочной раствор, используемый для абсорбции SO_2 , может содержать соединения калия, натрия или аммиака.

В качестве типичного примера рассмотрим применение в качестве абсорбента растворов натриевой соли. Основной абсорбент получают добавлением содовой золы (карбоната натрия) или каустика (гидроксида натрия) к воде. Для взаимодействия с SO_2 пригодны карбонат, гидроксид и сульфит натрия.

Первичными продуктами являются сульфит и бисульфит натрия. Основные реакции:



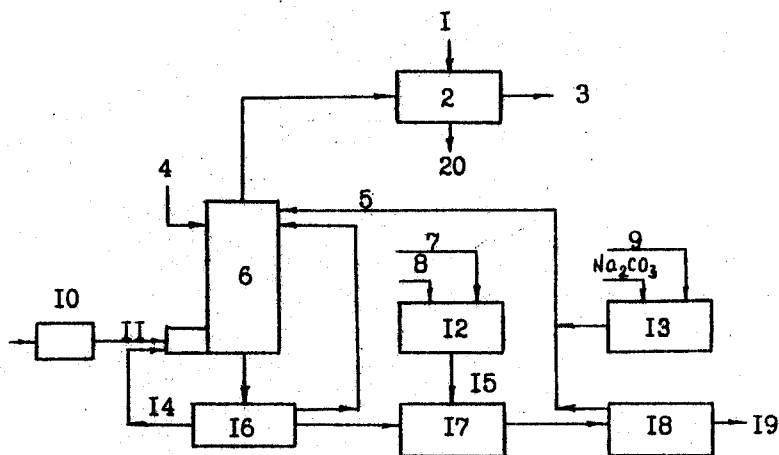
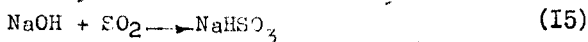
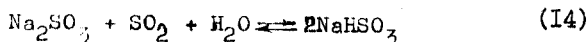
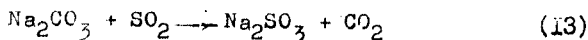
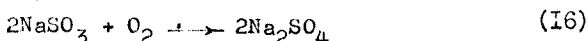


Рис. 7. Технологическая схема двойной щелочной обработки /1/.

I - пар; 2 - нагреватель газа; 3 - очищенный газ; 4, 7, 9 - вода; 5 - регенерированный абсорбент; 6 - абсорбер SO_2 ; 8 - известь; 10 - вентилятор; II - отходящий газ; 12 - подготовка извести; 13 - подготовка Na_2CO_3 ; 14 - охлаждение газа; 15 - известковое молоко; 16 - резервуар для циркуляции; 17 - регенерация; 18 - фильтр, сгуститель; 19 - отходная известь; 20 - конденсат.

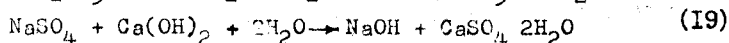
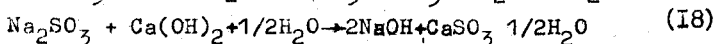
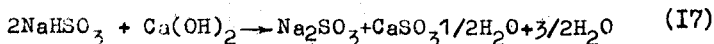


В абсорбере и в основной части аппаратов часть сульфита окисляется по реакции:



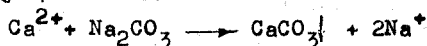
Сульфаты неактивны и далее в реакции удаления SO_2 не участвуют. Степень окисления зависит от содержания SO_2 и O_2 в отходящих газах, температуры в абсорбере и конструкции абсорбера. При типичном избытке воздуха в котельной, работающей на высокосернистом угле, степень окисленности составляет 10–15% от уловленного SO_2 .

После абсорбции SO_2 израсходованная жидкость подается в систему регенерации и реагирует с известью или известняком. Регенерация гашеной известью протекает в несколько стадий:



Осажденные соединения (сульфит и сульфат) отделяются от регенерированной жидкости. После отделения сульфита и сульфата от регенерированной абсорбирующей жидкости требуются две дополнительные операции. Первая (во всех случаях) – добавление дополнительного количества натрия (в виде карбоната или гидроксида) для компенсации его потерь с жидкими отходами.

Вторая операция – снижение концентрации кальция в абсорбирующей жидкости для предупреждения солеотложения. Жесткость раствора обычно уменьшают добавлением карбоната натрия. Кальций высаживается по следующей схеме:



Для достижения максимального удаления SO_2 при оптимальном расходе энергии в промышленности используются скрубберы тарельчатого и насадочного типа. Обычное соотношение жидкость/газ составляет 1,6–2,4 л/м³; pH абсорбента – около 6,0; перепад давле-

ния - в пределах 1,5-3,0 КПа. Отходы, получаемые при двухщелочном процессе, практически те же, что и при известковом методе; дальнейшая их переработка - аналогична.

Коррозия, солеотложение не представляют серьезных проблем. Эффективность абсорбции практически не зависит от входной концентрации SO_2 .

Процесс Веллмана-Лорда (рис. 8) /8, 16/.

В этом процессе для абсорбции SO_2 используется водный раствор сульфита. При абсорбции SO_2 из газового потока образуется бисульфит натрия. Затем SO_2 отгоняют, получая концентрированный диоксид серы. Регенерированный абсорбент направляется для повторного использования, а концентрированный поток поступает на конденсатор, где удаляется вода. В качестве товарного продукта может служить жидкий SO_2 жидкий O_2 элементарная сера, серная кислота в зависимости от условий.

Химия процесса

Для этого процесса желательна предварительная очистка газового потока от пыли. Это позволит уменьшить сложности очистки абсорбента и необходимость в добавках свежего. Одновременно газовый поток охлаждают до температуры насыщения в мокром скруббере как в преднасытителе.

При поглощении SO_2 протекают следующие реакции:

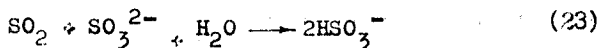


Процесс удаления основан на химии буферной системы сульфит/бисульфит.

После соответствующей предварительной обработки отходящие газы поступают в абсорбер, где они противотоком контактируют с раствором сульфита. Сульфит поглощает SO_2 и вступает с ним в реакцию, образуя более растворимый бисульфит /23/.

В абсорбере протекают следующие реакции:

Абсорбция SO_2 :



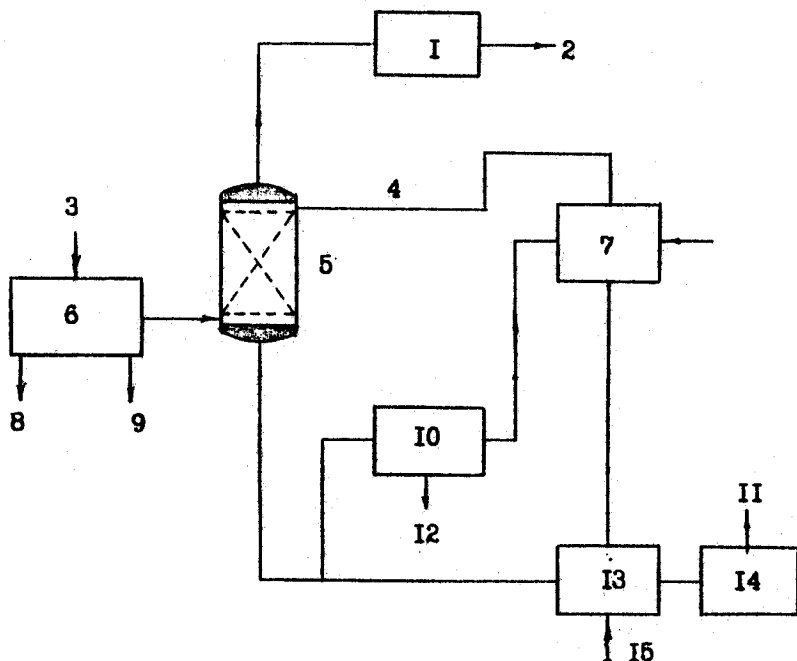


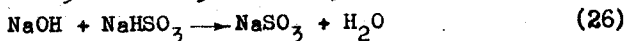
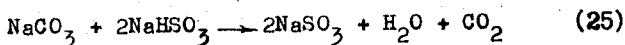
Рис. 8. Технологическая схема очистки дымовых газов по способу Веллмана-Лорда /16/.

I - нагревание отходящего газа; 2 - к дымовой трубе; 3 - отходящий газ; 4 - регенерированный раствор Na_2SO_3 ; 5 - абсорбер; 6 - подготовка отходящего газа; 7 - абсорбент Na_2SO_3 ; 8 - вода; 9 - отложение золи; I0 - отделение твердого материала; II - H_2SO_4 или сера; I2 - $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$ твердый; I3 - регенерация; I4 - конверсия SO_2 ; I5 - пар.

Окисление:

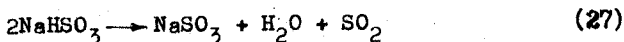


При добавлении свежих порций иона натрия карбонат натрия (сода) или гидроксид натрия (каустик) реагирует с бисульфитом натрия, обеспечивая регенерацию абсорбента SO_2 - сульфита натрия.



Для получения концентрированного SO_2 абсорбент регенерируется с использованием выпарных аппаратов или отгонкой в вакууме.

При регенерации протекает следующая основная реакция



Образующийся побочный сульфат натрия должен удаляться из системы с той же интенсивностью, с какой что и образуется. Его можно также нейтрализовать и выбрасывать как безопасное вещество.

Описание системы

Принимают следующую последовательность операций:

- предварительная обработка отходящих газов;
- абсорбция SO_2 ;
- регенерация абсорбента;
- получение серного продукта;
- обработка раствора.

Для рассматриваемой системы важна эффективная предварительная обработка отходящих газов. Подлежащий очистке газ охлаждают до температуры 330 K и увлажняют в тарельчатом окруббере как в предокруббере Вентури. В предокруббере достигается удовлетворительное охлаждение и увлажнение, однако улавливание золы и хлоридов необходимо поддерживать на уровне 99%, что требует тщательной его конструции.

Абсорбция SO_2 осуществляется преимущественно в башенных тарельчатых абсорберах. Увлажненный газ из предокруббера поднимается вверх по колонке, контактируя с раствором абсорбента. Обычная степень улавливания SO_2 превышает 90%.

Продуктами сероочистки являются; элементарная сера (после восстановления SO_2 метаном, сероводородом или окисью углерода); серная кислота; сульфат натрия в безводной форме (глауберова

соль). Последний находит применение в производстве удобрений или бумажной промышленности /23/.

Мокро-сухой способ (распылительная абсорбция) /12, 13, 16/

Данный способ разрабатывается фирмами "Флект", "Лурчи", "Ниро Атомайзер" и др. Основное применение способа - очистки дымовых газов с содержанием серы в углях от 0,5 до 1,5%. Основа метода - поглощение (абсорбция) серы из уходящих дымовых газов испаряющимися в них мелкими каплями известкового раствора. Для этого дымовые газы пропускают через сушилку, габариты которой обеспечивают достаточное время пребывания капель, чтобы они успели полностью испариться. Продуктом реакции в отличие от мокрого известкового (известнякового) способа является не пульпа, а сухой порошок, который улавливается в золоуловителе рукавного и электрического типа и представляет собой смесь сульфита и сульфата кальция. Из этой смеси в результате термического обжига можно получить технический ангидрид (гипс). Эффективность сероулавливания составляет около 90% /12/. Химические процессы полностью идентичны протекающим в известковом способе.

Принципиальная схема мокро-сухого способа приведена на рисунке 9 /12/. Дымовые газы (1) обычно очищаются от золы в золоуловителе (2), эффективность которого достаточно иметь на уровне 90-95%, и поступают в сушилку (3), служащую одновременно реактором. В сушилку из промежуточной емкости (4) подается тонко распыленная смесь свежего раствора извести (6) и отработанного. Сухие продукты реакции осаждаются в пылезолоуловителе (7), а газы (10) поступают в дымовую трубу. В узле (8) уловленная смесь сульфита и сульфата кальция термическим окислением перерабатывается в конечный продукт - строительный материал.

Мокро-сухой способ свободен от ряда недостатков мокрого способа и обладает определенными преимуществами, к которым можно отнести:

- получение продукта в сухом виде, отсутствие сточных вод;
- отсутствие необходимости в подогреве газов после очистки (перед выбросом в трубу);
- умеренное аэродинамическое сопротивление системы.

Недостатки такого способа заключаются в необходимости использования более качественных и дорогих абсорбентов (извести),

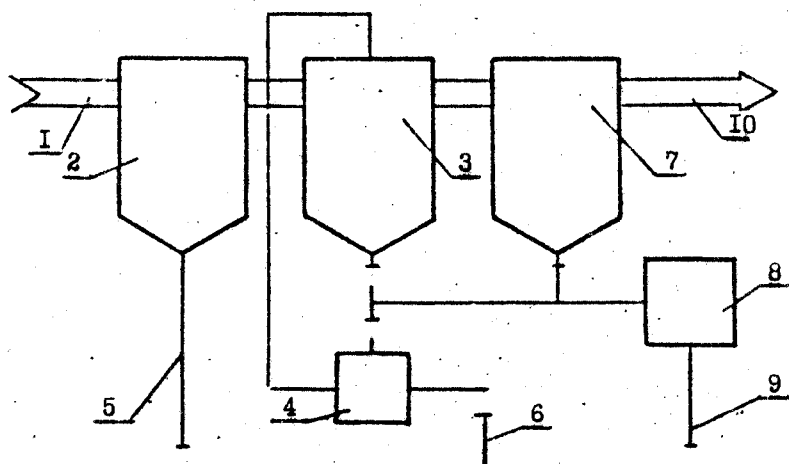


Рис. 9. Принципиальная технологическая схема мокро-сухого способа очистки дымовых газов ТЭС от двуокиси серы

1 - уходящие дымовые газы с обычной температурой 130-150°C;
 2 - золоуловитель для предочистки газов; 3 - сушилка (реактор);
 4 - промежуточная емкость; 5 - летучая зола на использование, либо на захоронение; 6 - раствор извести; 7 - пылеуловитель;
 8 - узел переработки смеси сульфита и сульфата кальция в конечный продукт; 9 - конечный продукт (гипс); 10 - очищенные дымовые газы.

применение преимущественно при сжигании малосернистых углей.

Основная техническая трудность при промышленной реализации метода заключается в организации эффективного массообмена между щелочной жидкостью и горячими дымовыми газами. В качестве примера следует привести показатели распылительных сушилок фирмы "Дурги": размер капель жидкости до 80-100 мкм; общая поверхность капель, образующихся из 1 л жидкости, около 60 м². Используемые в настоящее время форсуночные и ротационные типы распылителей требуют значительных размеров сушилок. По данным проспектов фирмы "Дурги" для очистки 110 тыс. м³/час диаметр реактора составляет около 9 м /18/. Образующийся в результате конечный продукт имеет обычно следующий состав: 50-60% CaSO₃; 1/2 H₂O; 8-15% CaSO₄; 2H₂O; 15-20% Ca(OH)₂; 8-13% CaCO₃; 0,3-3% CaCl₂; 1-3% летучей золы /13/. После обработки в печи прокаливания доля сульфата возрастает до 65-80%.

Циркулирующий кипящий слой с использованием извести /12/

Данный способ разработан фирмой "Дурги" в качестве альтернативы методу распылительной абсорбции /13/. Способ заключается в пропускании уходящих дымовых газов с обычной температурой 140-160°C через циркулирующий кипящий слой измельченного реагента, в качестве которого применяется гидрат окиси кальция.

Принципиальная схема приведена на рисунке 10. Основное преимущество способа заключается в уменьшении габаритов оборудования. При диаметре реактора с циркулирующим кипящим слоем извести 9 м, через него можно пропускать свыше 600 тыс. м³/час. Достижимая степень очистки составляет 95%.

При использовании циркулирующего кипящего слоя для сероочистки гидравлическое сопротивление аппарата составляет 2-3 КПа. Обеспыливание перед подачей газов в реактор сероочистки определяется требованиями к продукту, а не работой кипящего слоя. Ввод извести может осуществляться как в виде суспензии, так и в сухом виде с последующим добавлением воды.

Магnezитовый циклический способ /12/

В СССР в 1938-1940 гг. разработан и промышленно опробован магnezитовый способ.

Сущность этого способа заключается в нейтрализации двуокиси серы суспензией окиси магния в скруббере:



Получающийся сульфит магния пересыщает раствор и выпадает в виде относительно крупных кристаллов ($\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Кристаллы отделяются от раствора, теряя при этом кристаллическую воду, и направляются в печь, где происходит термическое разложение сульфита магния:



В результате окись магния регенерируется, а газообразные продукты содержат двуокись серы в концентрации, достаточной для производства серной кислоты по обычной технологии.

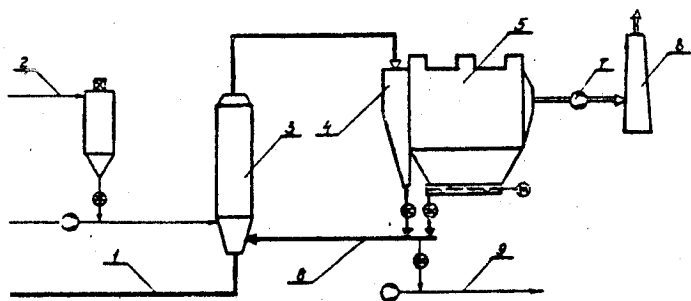
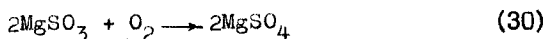


Рис. 10. Принципиальная схема процесса сероулавливания с циркулирующим кипящим слоем извести

1 - уходящие дымовые газы; 2 - подача гидрата окиси кальция; 3 - реактор с кипящим слоем; 4 - упрощенная система улавливания крупных частиц на входе в электрофильтр; 5 - электрофильтр; 6 - система рециркуляции; 7 - дымосос; 8 - дымовая труба для эвакуации очищенных газов; 9 - сухой порошок на переработку для получения конечного продукта.

Единственной побочной реакцией является окисление сульфита магния в сульфат:



Технологическая схема установки очистки газов магнезитовым способом приведена на рисунке II. Дымовые газы из агрегата поступают в золоуловитель (1). Степень очистки требуется достаточно высокая, что обусловлено трудностью отделения в дальнейшем золы из раствора. Выходящие из золоуловителя газы дымососом (2) направляются в скруббер (3). Скруббер орошается жидкостью, представляющей из себя раствор сульфита и сульфата магния, в которой взвешены частицы золы, сульфита магния и окиси магния, последние и нейтрализуют уловленную в скруббере двуокись серы. Очищенные в скруббере газы проходят через брызгоуловитель (4), подогреваются до требуемой для рассеивания температуры (5) и через дымовую трубу (6) выбрасываются в атмосферу. По мере работы установок в жидкости накапливаются кристаллы сульфита магния, увеличивается концентрация сульфата магния и мелкой золы. В связи с этим часть жидкости выводится из цикла орошения и направляется для отделения кристаллов в гидроциклон или сгуститель (7). Количество удаляемого раствора обеспечивает постоянство концентрации сульфата магния и твердых частиц. После отделения кристаллов часть жидкости фильтруется (8) от частиц золы и возвращается в цикл орошения.

Кристаллы сульфита магния поступают в сушилку (9) и высушенные — в печь (10) для обжига. В результате обжига образуется газ, содержащий около 8% SO_2 , который очищается от пыли окиси магния (II, 12) и используется для получения серной кислоты (13). Окись магния (14) возвращается в систему очистки газов.

Основной недостаток способа заключается в его громоздкости, обусловленной системой регенерации и наличием серноокислотного завода. В ряде случаев обезвоженные кристаллы сульфита магния могут транспортироваться на близлежащие серноокислотные заводы. Кроме того необходимо наличие высокоэффективного золоулавливающего оборудования, а также значительных расходов топлива для сушки продуктов.

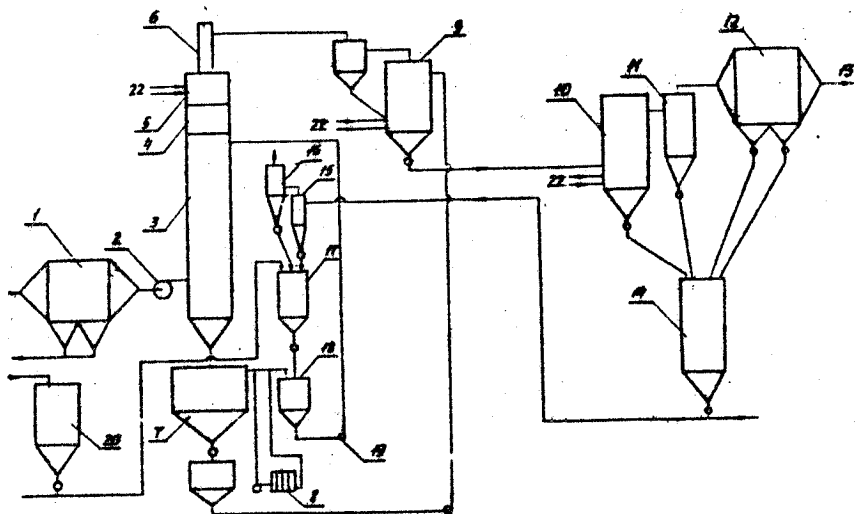
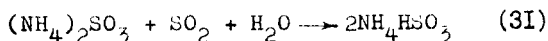


Рис. II. Принципиальная технологическая схема очистки дымовых газов от двуокиси серы магнезитовым способом:

1 - золоуловитель; 2 - дымосос; 3 - скруббер; 4 - брызгоуловитель; 5 - подогреватель очищенных газов; 6 - дымовая труба; 7 - сгуститель для удаления кристаллов сульфита магния; 8 - фильтр; 9 - сушилка; 10 - печь обжига; 11 - механический пылеотделитель; 12 - электрофильтр для очистки газов, идущих на производство серной кислоты; 13 - газы на сернокислотный завод; 14 - силос обратной окиси магния; 15 - циклон пневмотранспортной линии окиси магния; 16 - рукавный фильтр; 17 - емкость для приготовления суспензии окиси магния; 18 - сборник циркуляционного раствора; 19 - насос циркуляционного раствора; 20 - бункер свежей окиси магния; 21 - рукавный фильтр для очистки сушильного агента; 22 - подача топлива и воздуха.

Аммиачно-циклический способ

Способ испытан в СССР на ТЭС, сжигающей подмосковный сернистый уголь /3/. Способ основан на обратимой реакции, протекающей между растворенными сульфитом и бисульфитом аммония и двуокисью серы:



При температуре 30–35°C эта реакция протекает слева направо, а при кипячении раствора – в обратном направлении. Технологическая схема способа приведена на рисунке 12.

Простая технологическая схема этого способа существенно усложняется различными побочными и вспомогательными процессами. Это связано с удалением сульфата и тиосульфата аммония. Основные недостатки способа заключаются в необходимости глубокого охлаждения газов перед абсорбцией и появление вследствие этого кислой теплой воды (45–50°C). Кроме того, появляются собственные выбросы установки (охлаждение жидкости в градирнях) и ряд других.

Большие площади, требующиеся для размещения установки, практически исключают возможность её применения на действующих ТЭС.

Озонный способ /12, 23/

Данный способ одновременно со снижением выбросов SO_2 позволяет уменьшить и выбросы окислов азота.

Принципиальная схема способа, разработанного фирмой "Вальтер" (ФРГ) приведена на рисунке 13.

Дымовые газы от котла (1) проходят очистку от золы в электрофильтре (2) и направляются через теплообменник (3) в узел сероулавливания (7). При контакте с аммиаком, который поступает из специальной емкости (5), значительная часть окислов связывается, в результате чего образуется сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который выводится из цикла. Затем газы, содержащие окислы азота, поступают в (8), куда вводится аммиак и озон из озонаторов (6). В результате окисления озоном низших окислов азота NO и NO_2 в высшие N_2O_5 и при последующем контакте с аммиаком образуется главным образом нитрат аммония и некоторое количество сульфата аммония, которые также выводятся из цикла. Очищенные газы подогреваются

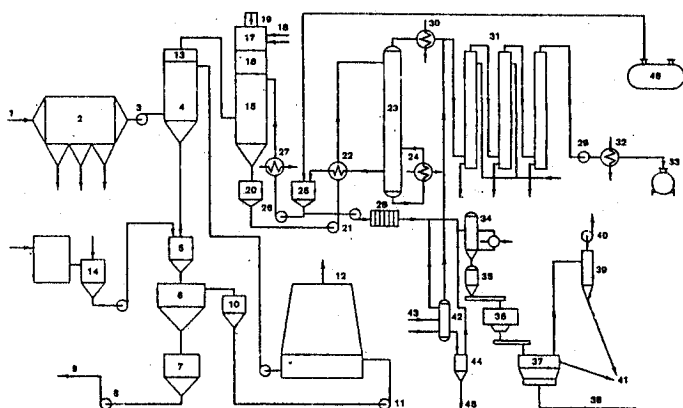


Рис. 12. Принципиальная технологическая схема очистки дымовых газов от двуокиси серы аммиачно-циклическим способом /3/:

1 - газы на очистку; 2 - электрофильтр; 3 - дымосос; 4 - охлаждающий скруббер; 5 - нейтрализатор; 6 - сгуститель; 7 - шламоприемник; 8, 10, 21, 26 - насос; 9 - золоотвал; 11 - приемник воды; 12 - градирня; 13 - брызгоуловитель; 14 - установка для приготовления известкового молока; 15 - абсорбер; 16 - электрофильтр для улавливания брызг раствора; 17 - подогреватель; 18 - топливо; 19 - дымовая труба; 20 - сборник раствора сульфита-бисульфита; 22 - теплообменник; 23 - десорбционная колонка; 24 - испаритель колонны; 25 - сборник регенерированного раствора; 27 - холодильник; 28 - фильтр; 29 - вакуум-насос; 30 - конденсатор-холодильник; 31 - насадочная башня-осушитель; 32 - испаритель аммиака; 33 - цистерна; 34 - выпарной аппарат; 35 - кристаллизатор; 36 - центрифуга; 37 - сушилка с кипящим слоем; 38 - горячий воздух; 39 - пылеуловитель; 40 - вентилятор; 41 - отгрузка сульфата аммония; 42, 43 - обработка раствора серной кислотой; 44 - фильтр для сероулавливания; 46 - слив аммиака.

в теплообменнике (9) и выбрасываются через дымовую трубу в атмосферу. Полученные в результате процесса сульфаты и нитраты аммония могут использоваться в качестве удобрений как отдельно, так и в смеси.

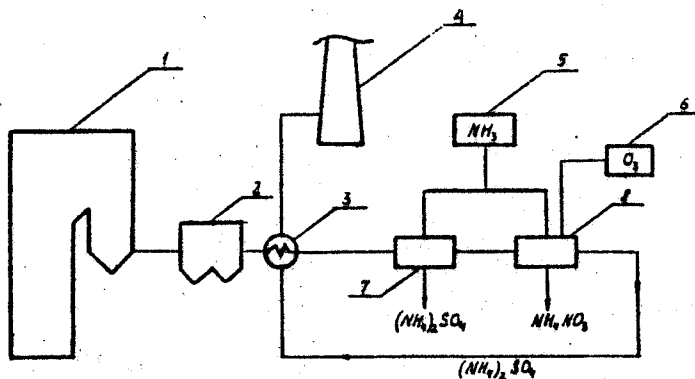


Рис. 13. Принципиальная технологическая схема озонного способа фирмы "Вальтер" (ФРГ) /3/:

1 - котел; 2 - электрофильтр; 3 - теплообменник; 4 - дымовая труба; 5 - емкость аммиака; 6 - озонатор; 7 - узел сероочистки; 8 - узел очистки газов от NO_x.

Отечественная схема (разработчики МГУ и ВТИ), отличающаяся совмещенным блоком очистки от SO_2 и NO_x приведена на рисунке 14.

Дымовые газы после очистки от пыли на 95-96% по газоходу (1) подаются на абсорбер. Абсорбер представляет собой устройство, состоящее из трехступенчатого коагулятора Вентури (2), каплеуловителя (4). В коагулятор подается орошающая жидкость (8), через двухканальные эжекционные форсунки (3) и озон (12). В каплеуловителе происходит разделение двухфазного потока: очищенные газы - в дымовую трубу, а орошающая жидкость - в циркуляционную емкость (6).

В орошающей жидкости образуется сложная смесь серной и азотной кислот. В процессе циркуляции часть кислот нейтрализуется вводом аммиачной воды в циркуляционную емкость. Поддерживаемая величина pH раствора позволяет растворять некоторые компоненты летучей золы.

Некоторые характерные режимы опытно-промышленной установки позволяют оценить очистку от SO_2 - 89-91%, а от окислов азота - 56-74%. Суммарные затраты энергии на осуществление этого процесса составляют 3 - 4,6% от мощности энергоблока /12/.

Способы с получением элементарной серы

Среди данных способов следует выделить следующие. Наиболее технологически отработан процесс, созданный французским институтом нефти IFR /25/. Особенностью данного процесса является применение в качестве сорбента и среды для жидкофазного восстановления раствора сульфит-бисульфита сероводородом, а также разработка способа термического разложения ($180-400^\circ\text{C}$ и давлении выше атмосферного) побочного продукта сульфата аммония, что и исключает получение отходов. Технологическая схема процесса приведена на рисунке 15.

Основной недостаток процесса - наличие двух стадий термического разложения сульфата аммония. Рекламная степень очистки газов от SO_2 - 99%.

В США разработан так называемый цитратный способ /26/ очистки газов от SO_2 . Способ использует для абсорбции раствор цитрата натрия (лимонная кислота - 190 г и 80 г Na_2CO_3 на 1 литр воды). Дымовые газы после очистки от пыли и охлаждения до 50°C , пропус-

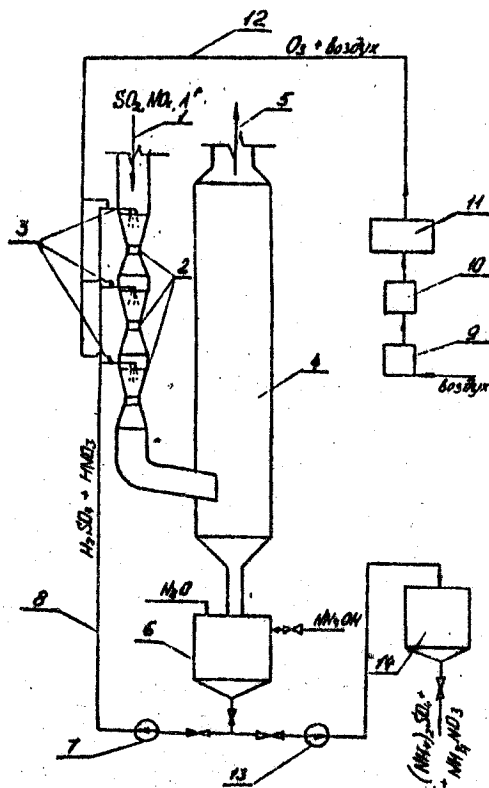


Рис. 14. Принципиальная схема опытно-промышленной установки (ОПУ) для очистки дымовых газов от SO_2 и NO_x озонным методом:

I – подача дымовых газов на ОПУ; 2 – трехступенчатый коагулятор Вентури; 3 – форсунки; 4 – каплеуловитель; 5 – отвод очищенных дымовых газов; 6 – циркуляционная; 7 – насос; 8 – подача поглощающего раствора; 9 – узел очистки воздуха; 10 – узел осушки воздуха; 11 – озонатор; 12 – подача озона; 13 – насос; 14 – бак готовой продукции.

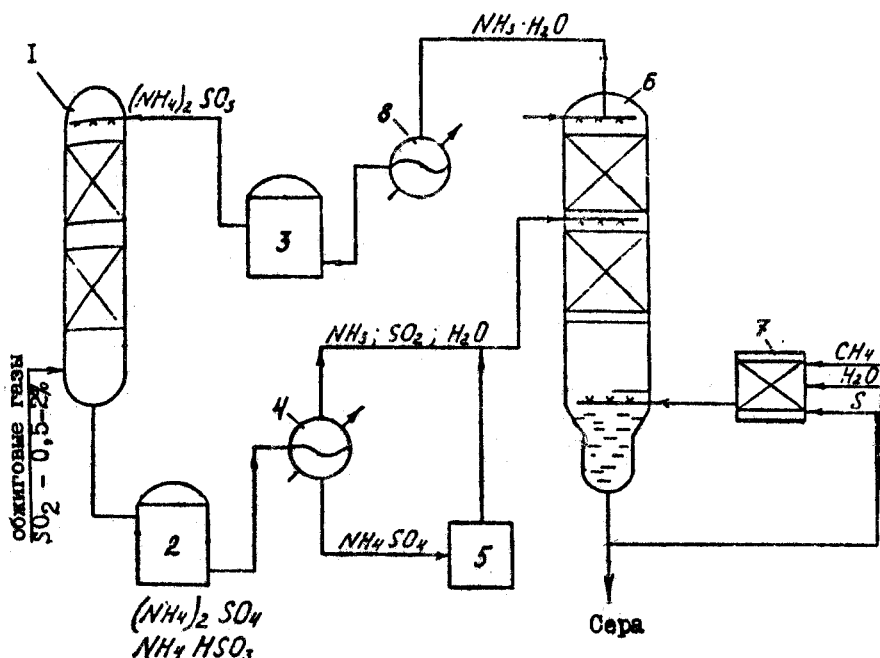
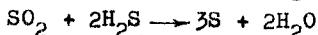


Рис. 15. Принципиальная технологическая схема аммиачного способа "IER"

1 - абсорбционная колонна; 2 - оборник раствора; 3 - оборник аммиака; 4 - испаритель; 5 - реактор регенерации сульфита; 6 - реакционная колонна; 7 - генератор сероводорода; 8 - конденсатор.

каются противотоком через абсорбционную колонну. Контактный раствор с абсорбированным диоксидом серы взаимодействует в реакторе с сероводородом, и после выделения серы по реакции Клауса:



суспензия раствора цитрата и серы разделяется с помощью керосина. Отделенный от серы цитратный раствор направляется в рецикл. Распространение метода сдерживается большими объемами абсорбента, подлежащего регенерации, и высокой стоимостью цитрата натрия. Достижимая степень очистки - 99%.

В настоящее время в Институте катализа СО АН СССР завершена научная разработка метода жидкофазной сероочистки (СОЖ) /27, 28/, основанного на реакции жидкофазного восстановления диоксида серы сероводородом.

Химический сорбент, рециркулирующий в процессе, представляет собой водный раствор аммиачно-фосфатных солей и гомогенного катализатора. В присутствии данного катализатора существенно ускоряется реакция восстановления SO_2 сероводородом по сравнению с "цитратным" способом. Достоинства процесса /27/:

- большая емкость контактного раствора, что приводит к низким расходам циркулирующего раствора - 1-10 л/м³ очищаемого газа;
- устойчивость при колебаниях концентрации SO_2 ;
- простота технологической схемы и аппаратного оформления.

Способ проходит опытно-промышленные испытания.

2.2.5. Сопоставление способов десульфуризации дымовых газов ТЭС

В таблицах 23, 24 /12/ рассмотрены краткие технологические характеристики наиболее распространенных способов очистки отходящих дымовых газов от диоксида серы и их сравнительные технико-экономические характеристики. Данные таблицы 24 являются приближенными.

С учетом технологических особенностей и качества получаемых продуктов способы, представленные в таблицах 23, 24, могут быть разделены на три группы.

Краткая технологическая характеристика некоторых способов очистки дымовых газов ТЭС от двуокиси серы

№ пп	Способ очистки	Принцип извлечения двуокиси серы из дымовых газов	Сырье и его расход, тонна/тонна двуокиси серы	Технология очистки (как протекает процесс)	Степень извлечения двуокиси серы, %	Получаемые продукты и их использование	Примечание
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	Мокрый, известняковый	Поглощение суспензией известняка	Известняк, природные известняковые материалы 2,5-3,0	В жидкой фазе при охлаждении газов до температуры точки росы. Требуется дополнительный подогрев газов после очистки	85-90	Жидкая суспензия сульфита и сульфата кальция и известняка. Может быть использована после переработки	Сопровождается образованием отложений и коррозионной аппаратуры. Требуется хранения и транспортировка продуктов очистки
2.	Мокро-сухой известняковый (метод разпылительной абсорбции)	Поглощение испарившимся раствором известки	Известь с содержанием окиси кальция не менее 85%, ок. 1,0	На каплях суспензии; задерживается при температуре газов выше точки росы; подогрев газов, как правило, не нужен	85-90	Твердая смесь сульфита, сульфата и карбоната кальция. Может быть использована после обработки.	Требуется сырье высокой чистоты; реализуется при малых скоростях газов в реакторе.
3.	Циркулирующая жидкая, слая известки	Поглощение гидратом окиси кальция	Известь в сухой фазе, либо в виде водной суспензии; подогрев газов не нужен	Известь в сухой фазе, либо в виде водной суспензии; подогрев газов не нужен	90-97	То же, что и при мокро-сухом способе	
4.	Магнетитовый	Поглощение водной суспензией окиси магния с последующим термическим разложением сульфата и сульфита магния	Окись магния; около 1,0	В жидкой фазе при охлаждении газов до температуры точки росы	85-90	Образуется суспензия сульфита и окисульфита магния, которая обжигается при 900°C; регенерируется окись магния и получается товарная двуокись серы.	
5.	Аммиачно-щелоческий	Поглощение водным раствором сульфата и окиси аммония с последующей регенерацией плотностью разложения полученных продуктов	Аммиачная вода с содержанием аммиака не менее 25%; около 2,5 м³	В жидкой фазе при температуре газов ~50°C; регенерация при 84°C под вакуумом.	85-95	Конечные продукты: сжиженный серный ангидрид, сульфат аммония	

1	2	3	4	5	6	7	8
6. Озонный	Окисление озоном низших окислов серы и азота с последующим связыванием аммиаком	Аммиак, электроэнергия, 1000-1500 кат. ч/т, SO_2 , 0,45 аммиака/т	В жидкой фазе при охлаждении газов до 70°C при контакте с озоном. Образующиеся кислоты нейтрализуются аммиаком	По двуокиси серы 60-90, и сульфита алюминия, которую окислам азота 60-70	Образуется смесь нитрата и сульфата алюминия, которая используется в качестве удобрения	Требует защиты оборудования от коррозии и разработки высокопроизводительного оборудования для производства озона.	
7. Сухой известняковый (аддитивный)	Поглощение сухим порошкообразным известняком или доломитом	Молотый порошкообразный известняк (доломит); 1,5-3,0 т/т	Присадка вводится в топливный тракт, в объем топочной камеры, или в газовый тракт при температуре дымовых газов более 850°C	40-50	Образующиеся твердые продукты улавливаются вместе с летучей золой	Требует интенсификации очистки поверхностей нагрева котла.	
8. Использование мокрых золоуловителей для улавливания сернистого ангидрида	Поглощение водой, содержащей растворенные соединения щелочно-земельных металлов	Оборотная осветленная вода системы ГЗУ. Расход в зависимости от её щелочности.	Процесс протекает в существующих скрубберах путем их реконструкции и повышения поглощательной способности орошаемой воды	7-40 в зависимости от щелочности орошаемой воды и сернистости топлива	Образующиеся твердые продукты накапливаются вместе с золой и шлаком на золоотвале.		

Сравнительные технико-экономические показатели нескольких способов очистки дымовых газов ТЭС от двуокиси серы

№ п/п	Показатели	С П О С О Б Ы О Ч И С Т К И						
		Мокрый из- вестняковый	Мокро-сухой известняковый метод (распы- лительная аб- сорбция)	Магнетитовый циклический	Аммиачно- циклический	Озонный (метод "Вальтер")	Сухой известня- ковый (аддитив- ный)	Использование мокрых засушливателей
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Мощность элект- ростанции, МВт		270	340	1200	150	200	200	200
2. Вид сжигаемого топлива		Экибастузский уголь, 0,7- 0,8%; кузнец- кий уголь, 0,3-0,7%	экибастузский уголь, 0,7- 0,8%; кузнецкий уголь 0,3-0,7%	подмосковный уголь, = 2%	подмосковный уголь = 2%	домовский уголь = 3%	экибастузский уголь = 0,7-0,8%	
3. Степень очистки дымовых газов от двуокиси серы, %		85-90	85-90	85-90	80-95	по двуокиси серы - 90 по оксидам азота - 90	40-50	7-40 в зависимости от малочности воды и сер- нистости топлива
4. Продукты полу- чения при очистке		Суспензия суль- фата, сульфата и карбоната кальция	Порошкообразная смесь сульфита, сульфата и кар- боната кальция	Товарный сернистый ангидрид	Товарный серни- стый ангидрид и сульфат аммо- ния	Смесь сульфа- та и нитрата аммония	Без продукта	Без продукта
5. Капиталовложения на ТЭС, К, млн.руб.		14,1	9,6	97,62	62,36	15-20	1,2-1,5	0,3-0,45
руб/квт		52,20	35,90	81,35	120	50-60	6,0-7,0	1,0-1,5
6. Эксплуатацион- ные издержки, С, млн.руб.		25,0	1,60	3,34	1,60	37,05	33,30	6-7
руб/кВт		9,40	6,00	9,80	4,76	30,00	27,75	5-5,8
7. Приведенные зат- раты, руб/кВт		15,60	10,35	14,30	8,10	40,60	42,10	17-18
								17-18
8. Затраты энергии и топлива, % от выработки		3,65	2,50	1,70	1,30	6,30	16,80	3,0-4,0
								1,0-1,5
								0,7-0,8

К первой группе относятся циклические магнезитовый и аммиачный способы, использующие дымовые газы в виде серосодержащего сырья. Эти способы не могут использоваться в качестве массового и рационального оредства очистки дымовых газов ТЭС от сернистого ангидрида из-за их сложности, капиталоемкости и высоких капитальных расходов. Их рентабельность ограничивается высокосернистыми углями (3,5–4% мас.), то есть подмосковными и кизеловскими.

С оговорками к этой группе относится и более рентабельный озонный способ. К недостаткам его следует прежде всего отнести высокую коррозионную активность продуктов, образующихся в результате очистки, и необходимость проведения мероприятий по защите оборудования от коррозии.

Ко второй группе относятся мокрые способы очистки – известковый и известняковый. К этим способам примыкает и циркулирующий кипящий слой с применением извести. Эти способы менее капиталоемки и намного дешевле в эксплуатации. Недостаток этих методов – значительное потребление твердого сырья и образование большого количества отходов, переработка которых весьма сложна. Эти методы являются основными за рубежом и на их долю приходится не менее 90% всех эксплуатирующихся сероулавливающих установок.

Распылительная абсорбция и циркулирующий кипящий слой обеспечивают высокую эксплуатационную маневренность и надежность. Недостатки способов – необходимость применения высококачественной извести и значительные габариты, применение дополнительного золоулавливающего оборудования.

Третья группа – это процессы, связанные с модернизацией сжигания топлива – сухой известняковый способ, реализуемый на существующем оборудовании с небольшими капитальными и эксплуатационными затратами.

С учетом перспектив развития энергетики СССР с ориентацией на использование малосернистых углей (кузнецких, экибастузских, канско-ачинских и др.), концентрация двуокиси серы в дымовых газах, от сжигания которых не превышает 0,03–0,06%, предпочтительным выглядит использование нециклических способов нейтрализации двуокиси серы. Это вызвано, в первую очередь, меньшими капитальными затратами на реализацию установок. Одновременно следует обратить внимание на наличие в СССР более богатых диоксидом серы

отходящих газов, например, на предприятиях цветной металлургии. В этих условиях прогноз /12/, выполненный специалистами Минэнерго, показывает, что улавливаемые из отходящих газов серопродукты в виде SO_2 не будут находить потребителя.

По данным Минэнерго СССР затраты на сооружение сероулавливающих установок на 19 действующих и подлежащих реконструкции до 1995 года ТЭС составят около 2,2 млрд.руб. Кроме мероприятий на указанных ТЭС необходимо предусмотреть очистку дымовых газов от диоксида серы на вновь вводимых котлах, стоимость которой составит за период 1991-1995 гг. - 1,5 млрд.руб.

Планируемое распределение капитальных вложений по отдельным крупным регионам показано в таблице 25.

Таблица 25.

Капвложения в системы сероочистки дымовых газов ТЭС, млн.руб.

Метод, тип ТЭС	Европейская часть СССР		Восточная Сибирь		Урал	
	1991-1995	1996-2000	1991-1995	1996-2000	1991-1995	1996-2000
I. ТЭС на органическом топливе:						
а) мокрый известняковый	438	490	152	207	143	110
- в том числе:						
малосернистое топливо	44	49	15	21	14	11
2. ГРЭС на орган. топливе						
а) мокрый известняковый	398	368	219	950	96	-

Указанный объем внедрения систем сероулавливания потребует подачи на ТЭС в качестве дополнительного сырья мелкодисперсного известняка в количестве:

- к 1995 г. - около 1 млн.т/год;
- к 2005 г. - около 4 млн.т/год.

В условиях ФРТ капитальные затраты на сооружение сероочистки после энергоблока мощностью 700 Мвт составляют от 60 до 190 млн.руб /23/. Распределение этих затрат между отдельными позициями оборудования для мокрого известково (известнякового) способа:

- газоподводящие системы - 21%
- абсорбер - 17%
- подготовительное отделение (абсорбента) - 8%
- измерительная и управляющая техника - 11%
- гипсовая станция - 5%
- нагрев газов перед выбросом в атмосферу - 7%
- монтаж и обслуживание - 9%
- строительная часть - 20%
- остальное - 2%

Сравнение капитальных расходов для различных способов представлено на рисунке 16 /10/. Наиболее дешевым оказывается распылительная абсорбция. Однако этот способ малопригоден для достижения высоких степеней очистки, что ограничивает его применение при сжигании сернистых углей.

Более полная характеристика способов представлена в таблице 26, где учитываются капитальные и эксплуатационные затраты /10/.

Таблица 26

Затраты на очистку дымовых газов различными способами

Группа методов	Кап. затраты млн. долл.	Эксплуатационные издержки млн. долл./год	Удельные расходы на удаление 1 т серы, долл.
Прямая абсорбция в системе известь-известняк	50-60	6-8	470
Двойная щелочная обработка	57	8,5	580
Абсорбция соединениями натрия	47	14	670
Регенеративный способ с окисью магния	73	9	580

Данные приведены для стандартного блока 500 Мвт.

В США основной метод снижения загрязнения окружающей среды диоксидом серы заключается в десульфуризации отходящих дымовых газов.

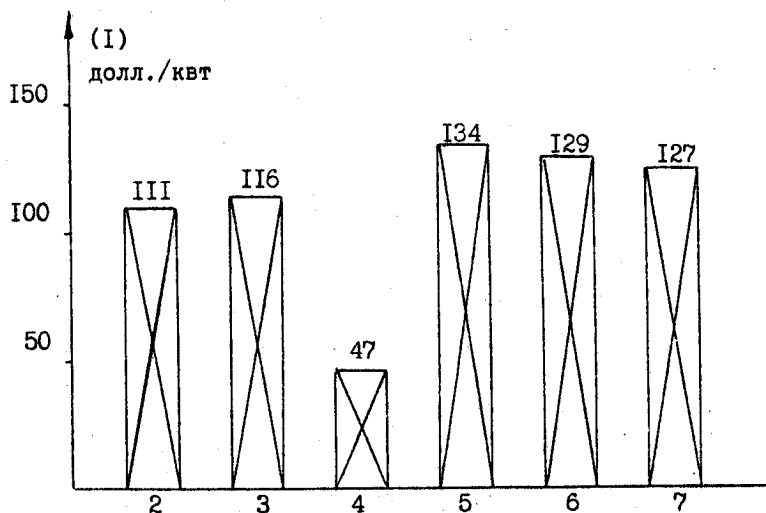


Рис. 16. Сравнение капитальных затрат для различных методов сероочистки дымовых газов.

I - затраты в долларах/кВт; 2 - известковый способ; 3 - известняковый способ; 4 - распылительная абсорбция; 5 - двойная щелочная обработка; 6 - использование окиси магния; 7 - способ Веллман-Лорда.

Капитальные затраты на сооружение установок с мокрой очисткой дымовых газов известны как известняком составляют 140-175 дол./Квт /29/. Стоимость сероулавливающих установок, работающих по технологии скрубберной очистки, колеблется в широких пределах - от 2,4 млн.дол. на небольших энергоблоках до 144 млн.дол. на крупных ТЭС. В случае десульфуризации дымовых газов всей ТЭС относительная стоимость сероочистного оборудования составляет 22-26% капитальных вложений в ТЭС, а затраты энергии на собственные нужды - от 1 до 7% мощности ТЭС.

Прогнозы на использование методов сероочистки в развитых странах заключается в ориентации потребителей (ТЭС) на применение лишь полностью отработанных и технически хорошо апробированных способов, направленных на получение гипса в качестве конечного продукта /10, 23/.

2.3. Снижение выбросов окислов азота

Загрязнение ТЭС атмосферы окислами азота представляет одну из самых серьезных проблем в энергетике.

Об объемах выбросов окислов азота в атмосферу можно сделать вывод по данным таблицы 27 /30/.

Для обеспечения соблюдения норм содержания окислов азота в атмосферном воздухе требуется повсеместное нормирование выделения окислов азота на теплоэнергетических установках. Представление о предельно допустимых концентрациях окислов азота можно получить из таблицы 28 /31/.

Для соблюдения норм ПДК в ряде стран были разработаны ограничения на удельные выбросы NO_x (на единицу тепловой или электрической энергии). В 70-е и 80-е годы в ряде стран были введены нормы ПДВ - предельно допустимые выбросы окислов азота для теплоэнергетических устройств. Эти данные приведены в таблице 29 /31/.

Таблица 27

Официальные и оцененные выбросы NO_x
(в пересчете на N₂) по странам

Страны	Выбросы NO _x (в тыс.т.)	
	Официальный	Оцененный
Болгария	-	174
ЧССР	365	388
ГДР	-	613
Польша	374	370
Румыния	-	196
СССР	-	3332
Югославия	-	178
Бельгия	82	100
ФРГ	943	911
Франция	562	545
Италия	387	405
Нидерланды	157	156
Испания	180	237
Турция	116	94
Великобритания	543	566
Социалистические страны	-	5363
Капиталистические страны	3537	3522

Таблица 28

Предельно допустимые концентрации
в атмосферном воздухе

Страны	ПДК окислов азота, мг/м ³	
	Среднесу- точная	Максимальная разовая
США	0,1	-
Канада	0,46	-
Италия	0,2	-
ЧССР, Румыния	0,1	0,3
ФРГ	0,08	0,3 (30 мин.)
Япония	0,083-0,123	-
Болгария, Венгрия, Югославия	0,085	0,085
СССР	0,040	0,085

Таблица 29

Нормы ПДВ для новых котлов (мг/м^3) (в пересчете на NO_2)

Страна	Дата ввода норм	Мощность котла, т/час	Т о п л и в о			Примечание
			газ $\alpha = 1,17$	мазут $\alpha = 1,17$	уголь $\alpha = 1,4$	
Австрия	1986	>400	80	100	150	
ФРГ	1984	>400	200	150	200	Среднесуточная концентрация
	1984	65-400	200	300	400	
Дания	1984	-	-	-	1000	
ЕЭС	до 1995	>400	-	-	650	Среднесуточная проба
	до 1995	>65	350	450	800	
	с 1995	>130	-	-	200	
	с 1995	>65	100	150	400	
США	1978	>95	318	460	737/614	Среднее за 720 ч
Япония	1987	>520 (>680 для угля)	123	267	410	
	1987	35-520 (35-680 для угля)	205	325	513	

2.3.1. Образование окислов азота при горении органических топлив

Источником окислов азота может быть молекулярный азот воздуха, используемого в качестве окислителя при горении, или азотсодержащие компоненты топлива. Таким образом, можно выделить три источника в образовании окислов азота:

- "топливные" NO_x ;
- термические NO_x ;
- "быстрые" NO_x .

"Топливные" NO_x . Впервые данный термин появился в конце

60-х годов. Он служит для обозначения окислов азота, образующихся из азотсодержащих компонентов жидких и твердых топлив. Содержание азота в большинстве мазутов, поставляемых на ТЭС СССР, составляет 0,25–0,35% мас. /32/. Содержание азотсодержащих соединений в твердых видах топлива составляет обычно от 0,7 до 2,0% мас. /33/ в зависимости от сорта угля (от антрацита до лигнина). В большинстве проведенных исследований была обнаружена прямопропорциональная зависимость концентрации образующихся окислов азота от содержания азота в исходном топливе. Концентрация топливных окислов азота в отходящих газах при изменении содержания азота в исходном топливе от 0,7 до 2,7% мас. изменяется от 200 до 1000 ppm /32/.

Термические NO_x . Эти окислы образуются за счет окисления молекулярного азота атомарным кислородом (механизм Зельдовича). В большинстве топочных устройств время пребывания продуктов сгорания в топке не превышает 1–5 сек., а время достижения равновесных концентраций NO при температурах 1800–1900 К составляет 23–24 с. В топках котельных установок время пребывания продуктов сгорания значительно меньше. Учитывая, что термические окислы образуются в узком температурном интервале, где время нахождения продуктов не превышает доли секунды, можно утверждать, что при образовании оксида азота в топках котельных установок не достигаются равновесные концентрации.

"Быстрые" оксиды азота. Данный вид окислов азота образуется в зоне достаточно низких температур в результате реакции углеводородных радикалов с молекулой азота и последующим взаимодействием атомарного азота с гидроксильной группой OH . Эта реакция протекает достаточно интенсивно даже при температурах 1600 К, когда образования термических окислов практически не происходит.

Вклад различных видов окислов азота в общую картину эмиссии NO_x показан на примере сжигания пыли каменного угля (рисунок 17).

Для большинства котлоагрегатов в дымовых газах окислы азота состоят на 95–98% из окиси азота (NO) и лишь на 1–5% из двуокиси азота (NO_2). Только при значительных избытках воздуха по сравнению со стехиометрически необходимым соотношением NO/NO_2 уменьшается /3/.

Концентрация окислов азота для дымовых газов крупных про-

мышленных котлов (более 475 т пара/час) находится в интервале 0,4-1,8 г/м³ в пересчете на NO₂ /35/.

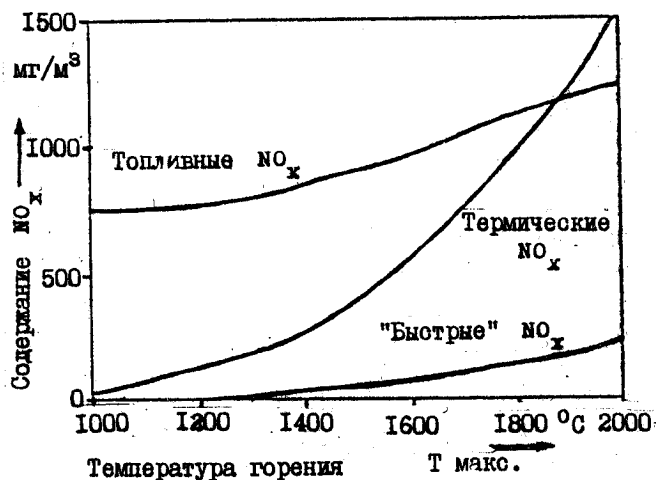


Рис. 17. Эмиссия NO_x при сжигании пыли каменного угля /34/.

- 1 - "топливные" NO_x;
- 2 - термические NO_x;
- 3 - "быстрые" NO_x.

Выбросы окислов азота некоторыми крупными ГРЭС даны в таблице 30 /36/.

Выбросы окислов азота

Таблица 30

ГРЭС, мощность, Мвт	Вид и расход топлива			Выбросы т/сутки
	уголь	мазут	сланец	
Бурштынская, 2400	6,24	-	-	446
Молдавская, 2500	3,13	1,99	-	166,2
Прибалтийская, 1440	-	0,17	12,4	31,7
Костромская, 2400	-	3,63	-	185,8

Снижение выбросов окислов азота возможно добиться двумя основными путями:

- технологическое подавление образования;
- обезвреживание отходящих газов.

2.3.2. Технологическое подавление образования NO_x

В таблице 31 приведена характеристика основных технологических приемов подавления процессов образования NO_x /36/.

Таблица 31

Эффективность применения различных способов снижения концентрации окислов азота в продуктах сгорания топлива

Способ	Уменьшение выбросов при сжигании			Примечание
	Природн. газ	Мазут	Уголь	
Рециркуляция продуктов сгорания	60	20	-	Максимальный эффект достигается при подаче рециркулянта через воздушный тракт горелки. КПД теплогосагрегата снижается до 0,5%

Таблица 31 (окончание)

Способ	Уменьшение выбросов при сжигании			Примечание
	Природн. газ	Мазут	Уголь	
Ступенчатое сжигание	55	40	40	Требуется проведение специальных мероприятий по поддержанию минимальных концентраций CO и сажи в уходящих газах
Сжигание с малыми избытками воздуха	20	20	20	-
Снижение объемной плотности теплового потока в топочном объеме	20	20	20	-
Комбинация ступенчатого сжигания и малых избытков воздуха при сниженных тепловых нагрузках	50	35	40	-
Уменьшение подогрева воздуха	50	40	неприменим	Неэкономичное мероприятие
Впрыск : пара (воды) в топку	60	40	То же	Опыт промышленной эксплуатации отсутствует
Впрыск воды через форсунку, работающую на водо-мазутной эмульсии	20-50	20-50	20-50	Требуется установки специальных смесителей и добавления ПАВ

В зависимости от вида топлива применимы различные способы подавления образования окислов азота.

Рециркуляция дымовых газов

Этот метод является простейшим средством снижения температурного уровня, а следовательно, и концентрации оксидов азота в дымовых газах. Он находит применение в газомазутных котлах, когда отсутствуют слабозависящие от температуры топливные NO_x .

Применению метода рециркуляции для снижения выбросов NO_x посвящено значительное количество работ /36-39/.

По данным энергетиков ФРГ /38/ при работе котлов, оборудованных газовыми и мазутными горелками, удается за счет рециркуляции газов снизить выбросы NO_x на 70% и добиться содержания окислов азота (в пересчете на NO_2) не более 200 мг/м³.

На основе промышленных опытов была получена зависимость влияния циркуляции на образование окислов азота /39/:

$$(\text{NO}_x)_r = (\text{NO}_x)_o (1 - r),$$

где $(\text{NO}_x)_r$, $(\text{NO}_x)_o$ — концентрация окислов азота при наличии и при отсутствии рециркуляции дымовых газов;

r — величина рециркулируемого воздуха, %;

ε — безразмерный коэффициент, характеризующий способ ввода газов рециркуляции ($\varepsilon = 0,015 - 0,030$).

Для пылеугольных котлов рециркуляция газов практически неприменима. Для котлов с жидким шлакоудалением рециркуляция нежелательна, так как высокий уровень температуры здесь необходим для надежного выхода жидкого шлака. Температура при сжигании твердых углей и так (без рециркуляции) невелика.

Учитывая снижение КПД котла и повышение расхода электроэнергии на собственные нужды, рециркуляцию применяют только на газомазутных котлах при невозможности использовать другие методы.

Нестехиометрическое и ступенчатое сжигание

Учитывая, что образование окислов азота уменьшается при снижении избытков кислорода, естественным средством подавления генерации NO_x является снижение избытка воздуха, подаваемого через горелки. Сказанное относится к диапазону $1,0 \leq \alpha \leq 1,2$, обычно применяемому в энергетических котлах. По данным, представленным в /32/, снижение α с 1,12 до 1,025 приводило к уменьшению концентрации окислов азота на выходе с 0,86 до 0,50 г/м³. При этом сокращались потери тепла с отходящими газами и расход электроэнергии на собственные нужды.

Снижение избытка воздуха возможно лишь до тех пор, пока это не приводит к интенсивному росту продуктов неполного сгорания, когда не только уменьшается экономичность топочного процес-

са, но и появляются более токсичные вещества, (например, бенз(а)пирен) в дымовых газах.

Метод нестехиометрического сжигания состоит в том, что традиционному равномерному распределению топлива и воздуха по всем горелкам искусственно создается в одних горелках недостаток, а в других избыток воздуха. Единственным развитием этого метода является двухступенчатое сжигание, когда через все горелки подают топливо с недостатком воздуха ($\alpha = 0,7-0,95$), а в конечную часть факела вводят остальной воздух, необходимый для полного сгорания топлива.

В первичной зоне происходит неполное горение топлива с частичной его газификацией при пониженной температуре и, следовательно, сниженном содержании окислов азота.

Опыты на газомазутных котлах ТИМ-96 показали, что прекращение подачи топлива в третий по высоте ярус горелок приводит к снижению генерации окислов азота при сжигании природного газа почти вдвое. При сжигании мазута снижение α_1 в горелках нижнего яруса менее 1 привело к уменьшению генерации окислов азота примерно на 25%. На других котлах на мазуте получено снижение генерации окислов азота за счет двухстадийного сжигания на 35% /40/.

Двухступенчатое сжигание прошло проверку при сжигании сильно шлакующихся видов углей /37/. При равномерном распределении воздуха по горелкам содержание оксидов азота на выходе составляло 0,80-0,84 г/м³. При ступенчатом сжигании концентрация NO_x снижалась до 0,5 г/м³ без увеличения шлакования поверхностей нагрева.

Применение специальных типов горелок

Широко применяемые турбулентные горелки с интенсивной закруткой воздушного потока повышают концентрацию окислов азота в продуктах сгорания в связи с более высокой интенсивностью выгорания и близким расположением от горелки ядра пламени.

Разрабатываемые новые конструкции горелок направлены на получение растянутого по длине топочной камеры факела. Для этого, например, используют подачу чистого воздуха по внутренней трубе без закрутки /40/. В этом случае воздух, поступающий по внутренней трубе, не принимает участия в начальной стадии горения. Ис-

пытания горелки данного способа показали возможность добиться снижения образования окислов азота на 30-40% по сравнению с традиционными горелками /32/.

Для охлаждения факела может быть использован воздух, азот, дымовые газы и их смеси. Например, в сообщениях /41/ показано, что при подводе рециркуляционных газов по периферии горелки удается снизить выбросы NO_x при сжигании природного газа на 50-80%, легких мазутов - на 35-80%, тяжелых мазутов на 20-35%.

Ряд приемов, связанных с "расщеплением" факела, описан в /42, 43/. Обычно эти приемы связаны с созданием зон нестехиометрического сжигания и, следовательно, понижения температур в факеле.

Подробный обзор применяемых горелок с малым образованием NO_x у нас в стране и за рубежом приведен в /37/.

Восстановление окислов азота в топочной камере

В начале 80-х годов появились сообщения о технологических приемах при сжигании, обеспечивающих частичное восстановление оксида азота в топочной камере без применения аммиака и катализатора /43/. Этот метод называют трехступенчатым сжиганием.

Техническое решение, реализующее этот метод, заключается в том, что выше основных пылеугольных горелок в топке устанавливаются дополнительные горелки, в которые подается часть топлива с недостатком воздуха. Еще выше располагают сопла для ввода третичного воздуха, необходимого для завершения топочного процесса. В опытах по сжиганию каменного угля с содержанием 1,5% азота в массе топлива показали, что при подаче всего топлива и воздуха через горелку концентрация оксидов азота превышает 1,6 г/м³. Применение трехступенчатого сжигания позволило снизить концентрацию NO_x до 0,2 г/м³. Схема экспериментальной установки данного способа приведена на рисунке 18.

Углубленные испытания способа подтверждают полученные результаты: при переходе на трехступенчатое сжигание концентрация NO_x в отходящих газах снижается по сравнению с традиционным сжиганием от 1,1 г/м³ до 0,3-0,4 г/м³ /44/.

В обзоре /37/ эти результаты подтверждаются данными других фирм.

Обычно перечисленные методы применяются совместно. В этой связи следует упомянуть данные, приводимые в отчете /44/. На ряде тепловых электростанций ФРГ при сжигании природного газа удается обеспечить концентрацию окислов азота менее 100 мг/м^3 при сжигании природного газа за счет их подавления в процессе образования. Основными применяемыми мероприятиями при этом являются:

- использование горелок с минимальным образованием окислов азота;
- подача газов рециркуляции в зону горения;
- ступенчатый ввод воздуха в топку;
- трехступенчатое сжигание.

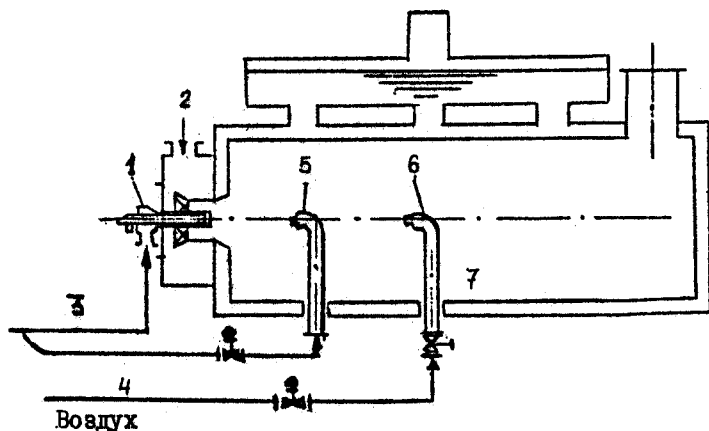


Рис. 18. Схема экспериментальной установки для исследования трехступенчатого сжигания /44/.

1 - горелка; 2 - вторичный воздух; 3 - смесь воздуха и топлива;
 4 - воздух; 5 - вторичные горелки; 6 - ввод третичного воздуха;
 7 - топка.

Достигаемое при последовательном проведении отдельных мероприятий уменьшение содержания NO_x в отходящих газах показано на рисунке 19. Следует отметить, что для дальнейшего уменьшения концентрации NO_x каждое последующее мероприятие вносило все меньший вклад в абсолютном отношении.

На рисунке 19 видно, что при первоначальной организации топочного процесса в процессе сгорания выделяется более 1000 мг/м^3 окислов азота. Для снижения такой высокой концентрации NO_x в дымовых газах был организован ввод воздуха для охлаждения факела и проведена регулировка ступенчатой подачи топлива по ярусам горелок. Это позволило снизить концентрацию NO_x до 500 мг/м^3 . После этого старые горелки были заменены на специальные горелки с вращающимися газовыми насадками и вводом третичного воздуха. Одновременно температура воздуха, подаваемого для горения, была уменьшена с 320°C до 250°C . Концентрация окислов азота за счет использования новых горелок и понижения температуры воздуха для сгорания была уменьшена до 250 мг/м^3 при полной нагрузке котла.

Рециркуляция дымовых газов позволила снизить концентрацию NO_x почти до 90 мг/м^3 , а подача части природного газа на восстановление в конце зоны горения еще несколько снизило концентрацию.

Аналогичные мероприятия позволили добиться концентрации NO_x меньше 100 мг/м^3 и на мазутных котлах. В этом случае следует обратить внимание на то, что образование продуктов неполного окисления практически не наблюдалось /45/.

При сжигании бурных углей удалось добиться снижения концентрации NO_x в дымовых газах до величины 200 мг/м^3 . Для этого были использованы следующие мероприятия:

- ступенчатый ввод воздуха в топку;
- понижение избытка кислорода на выходе из топки ($\text{C}_{\text{O}_2} = 2\%$);
- подача рециркулирующих газов в зону горения.

При сжигании бурого угля в котлах с сухим шлакоудалением содержание NO_x составляет обычно $500-800 \text{ мг/м}^3$. Для того, чтобы добиться снижения концентрации окислов азота до 200 мг/м^3 , были проведены меры по охлаждению факела вводом воздуха и циркулирующими газами (6-8% дымовых газов после электрофильтра), а также ввод пылевидного топлива мелкого помола для восстановления NO_x с дальнейшей подачей воздуха для дожигания /45/. Избыток воздуха

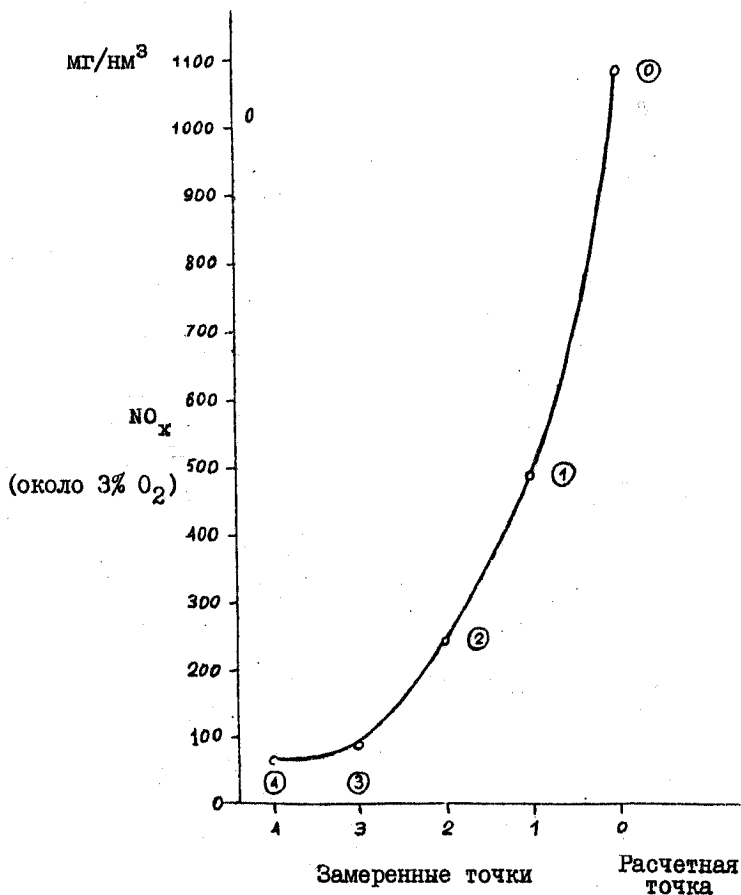


Рис. 19. Уменьшение концентрации окислов азота при последовательном проведении мероприятий на котле паропроизводительностью 300 т/час /19/.

0 — исходные данные; 1 — ступенчатое сжигание и подвод воздуха для охлаждения факела; 2 — реконструкция горелок; снижение температуры воздуха для горения; 3 — рециркуляция газа; 4 — ввод восстановителя (природного газа) в конце зоны горения.

поддерживается на уровне, обеспечивающем концентрацию кислорода на выходе примерно 2%. По мнению фирмы ЕВТ, осуществлявшей реконструкцию котла, работы в полной мере не завершены, так как при данных режимах на выходе наблюдается повышенная концентрация окиси углерода (примерно 100 мг/м³).

При сжигании каменных углей применением аналогичных мероприятий добиться концентрации NO_x в дымовых газах ниже 600 мг/м³ (в котлах с твердым шлакоудалением) и 1000 мг/м³ (в котлах с жидким шлакоудалением) не удается /45/.

Ввод влаги в зону горения

Способ снижения выбросов оксида азота путем ввода в зону горения воды или водяного пара заимствован из опыта его применения для камер сгорания газотурбинных установок, где он с успехом был опробован в 60-е годы. Применение данного способа на котлах, работающих на природном газе, позволило получить 50% сокращение концентрации NO_x, но одновременно КПД котла снизился на 5%. Снижение концентрации окислов азота на мазутных котлах составляет 20-30% и сильно зависит от места ввода пара или воды /37/.

Проведен технико-экономический анализ способа ввода влаги /46/. Температура уходящих газов при вводе влаги в количестве 2% увеличивается в среднем на 4°. Механическая неполнота сгорания топлива не изменяется. Для сохранения экономичности работы котла рекомендуется отбирать воду для ввода после подогревателя низкого давления, подавать её в змеевик, размещенный в газоходе за воздухоподогревателем котла, и затем распылять.

В целом подача пара с температурой 250°C в количестве 2% па-ропроизводительности котла на 25% уменьшает выброс NO_x и одновременно снижает экономичность котла на 1%, а подача аналогичного количества воды - на 1,25%. Также увеличивается расход энергии на собственные нужды на 0,12 кВт.ч/т пара /47/.

Этот метод рекомендуется (учитывая малые затраты на его реализацию) для борьбы с оксидами азота в аварийных ситуациях, например, при особо неблагоприятных метеоусловиях, когда нельзя снизить нагрузку ТЭС /37/.

В качестве возможного подхода для разработки мероприятий по обеспечению норм выбросов котлом Т1М-96Б, сжигающим мазут и домен

ный газ, предложена режимная экологическая карта /48/. При анализе процесса функционирования котла были выделены основные факторы, определяющие выход окислов азота. Использование предложенной экологической карты является удобным приемом для оценок эффективности мер подавления NO_x , однако только на исследованном виде топлива.

В СССР в настоящее время технологические приемы подавления окислов азота в полной мере не используются. По данным /49/ на ТЭЦ Новосибирска концентрация окислов азота при сжигании сибирских углей в топках различных котлоагрегатов в отходящих газах составляет 800–1500 мг/м³ (табл. 32).

Таблица 32

Содержание окислов азота в уходящих газах котлоагрегатов
/49/ (объем газов приведен к $\alpha = 1,4$)

Тип котла	Топливо	Нагрузка т/час	Концентрация NO_x г/м ³	
ТП-8I ТЭЦ-4	Кузнецкий и ССОК-I	337–45I	1,24–1,36	1,36
ПК-10 ТЭЦ-3	Кузнецкий	187–198	1,27–1,48	1,48
БКЗ-320 ТЭЦ-3	Назаровский Б 2	220–320	1,18–1,44	0,79

Таким образом, можно говорить о возможности значительного снижения на действующем оборудовании в СССР выбросов окислов азота за счет проведения только технологических мероприятий.

2.3.3. Очистка дымовых газов от NO_x

В развитых странах разрабатываются и применяются в промышленности в основном три схемы:

1) гомогенное (некаталитическое) восстановление окислов азота аммиаком (высокотемпературное восстановление);

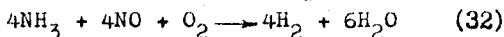
2) каталитическое селективное восстановление с использованием аммиака;

3) прямое поглощение оксида азота с одновременной абсорбцией SO_2 .

В стадии опытно-промышленных испытаний находится радиационно-химический метод очистки дымовых газов.

Гомогенное восстановление

В качестве газа-восстановителя в этом процессе используется аммиак, который избирательно взаимодействует только с окислами азота и поэтому его количество, необходимое для восстановления NO в дымовых газах, невелико. Процесс восстановления протекает при температурах $900-1000^\circ\text{C}$ в основном по реакции



При более высоких температурах возрастает окисление аммиака в окислах азота и снижается степень очистки. При снижении температуры скорость реакций падает и недопревращенный аммиак появляется на выходе. Основным разработчиком данного процесса считается американская фирма "Еххон" /50/.

На рисунке 20 приведена зависимость остаточной концентрации NO (относительной) от температуры /51/.

Второй сложной проблемой при использовании гомогенного восстановления окислов азота в дымовых газах является необходимость смешения небольших количеств аммиака с горячими ($900-1000^\circ\text{C}$) дымовыми газами, объемы которых достигают нескольких миллионов $\text{м}^3/\text{час}$. Значительную проблему представляет остаточный аммиак после котла. При охлаждении дымовых газов NH_3 взаимодействует при $210-220^\circ\text{C}$ с серным ангидридом, образуя бисульфат аммония NH_4HSO_4 , который осаждается в воздухонагревателе, выводя его из строя. Допустимым является проскок аммиака в количестве не более 5 ppm. Это удастся обеспечить при работе котла на постоянной нагрузке. Колебания нагрузки вызывают колебания концентрации окислов азота в отходящих газах, а запаздывание в регулировке расхода аммиака приведет либо к снижению степени очистки, либо к появлению NH_3 на выходе.

Некаталитический процесс селективного восстановления позволяет в ряде случаев снижать выбросы NO_x с $600-950 \text{ мг/м}^3$ до $300-550 \text{ мг/м}^3$. Однако это требует значительных избытков аммиака.

Обычно отношение NH_3/NO поддерживают на уровне 1,5-2,0, что значительно выше, чем для каталитических процессов селективного восстановления /53/.

Уступая каталитическому процессу в эффективности, гомогенное восстановление требует значительно меньших затрат. В США, где этот метод получает основное распространение, его применение увеличивает капитальные затраты всего на 16-17 долл/кВт. Это в 4-5 раз меньше, чем при использовании установок СКВ /54/.

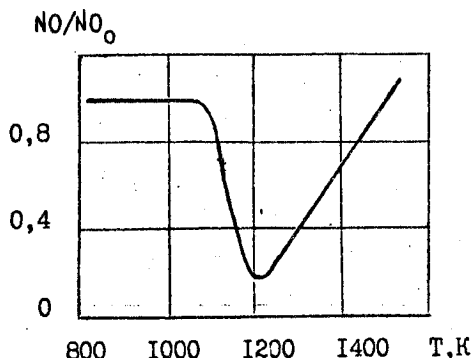


Рис. 20. Зависимость эффективности процесса гомогенного восстановления оксида азота аммиаком от температуры.

Начальная концентрация NO — 300 ppm

Начальная концентрация NH_3 — 300 ppm

Для расчета процессов гомогенной очистки могут использоваться кинетические данные по процессу восстановления NO аммиаком в газовой фазе /52/.

В СССР следует отметить работы в данном направлении, выполненные по очистке дымовых газов сжигания природного и продувочного газа в печах конверсии /55/. Экспериментально показано, что при температуре 950°C может быть достигнута максимальная очистка 90-98%. При объемах отходящих дымовых газов около $300 \text{ тыс. м}^3/\text{ч}$ и коэффициенте избытка аммиака 2,0 степень очистки составила 80-88%. В среднем валовой выброс окислов азота снизился на 80%. Основные технологические условия, позволившие достичь столь высоких степеней очистки, заключаются в равномерном смешении вводимого аммиака (который подавался в смеси с водяным паром) и в выборе времени контакта аммиака с дымовыми газами — до 4 с. Остаточное содержание NO в большинстве случаев после очистки не превышало 100 мг/м^3 .

Метод гомогенного восстановления испытан в СССР также на мазутных котлах. Максимальная степень очистки составила 73-78%, то есть при входной концентрации (пересчет на NO_2) $0,46-0,61 \text{ г/м}^3$ выходной — $0,1-0,16 \text{ г/м}^3$ /56/.

Недостаточно высокие степени очистки дымовых газов от NO_x путем их гомогенного восстановления вызваны, по-видимому, плохим смешением основного потока горячего газа с восстановителем (аммиаком). Технические трудности перемешивания газа обусловлены высокими температурами и большими объемами газов. Там, где удастся решить эту проблему, степень очистки достигает 80-90%, что сопоставимо с эффективностью любых известных методов.

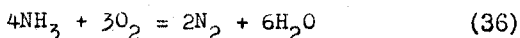
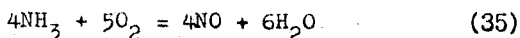
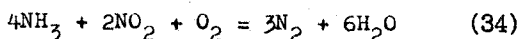
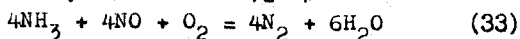
Каталитические методы очистки газов от окислов азота

Каталитические методы восстановления NO_x можно разделить на два основных класса. Высокотемпературное восстановление, которое протекает только в бескислородной среде при использовании в качестве восстановителей горючих газов (водород, окись углерода, природный газ, пары керосина). Продуктами восстановления являются молекулярный азот, диоксид углерода, пары воды. Так как содержание окислов азота в большинстве случаев не превышает 0,2% об., то расход горючих газов на процесс в основном определяется содержанием кислорода в отходящих газах. В дымовых газах ТЭЦ концентрация кислорода изменяется от 3 до 8% об. В качестве катализаторов высокотемпературного восстановления используются нане-

енные катализаторы, в которых в качестве активного компонента используются платина, палладий, медно-хромовые сплавы /57/.

От недостатков высокотемпературной каталитической очистки газов от окислов азота (значительный расход восстановителей на "выжигание" кислорода, большое тепловыделение, образование выбросов окиси углерода) свободно селективное каталитическое восстановление NO_x (СКВ). Особенностью этого процесса является его высокая избирательность, обусловленная взаимодействием используемого восстановителя только с оксидами азота в присутствии кислорода. Таким восстановителем, широко применяемым в промышленности, является аммиак /58, 59/. Помимо газообразного аммиака в процессах СКВ могут использоваться также аммиакообразующие реагенты: различные органические соединения азота или продукты разложения соответствующих солей /60/; соединения, содержащие аммоно- или иминогруппы /61/; водные растворы аммиака /62/.

Основными реакциями, протекающими при селективном восстановлении окислов азота, являются следующие:



В настоящее время широко применяемыми промышленными катализаторами восстановления окислов азота аммиаком являются либо $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, либо $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ /59/. Обычная температура для протекания реакций (33) и (34) на окисных ванадиевых катализаторах — 200–350°C /35, 63/. Аммиак при температурах 260–450°C окисляется преимущественно до элементарного азота (реакция 36) и только при более высоких температурах в продуктах его окисления на V_2O_5 появляется окись азота (реакция 35) /64, 65/.

Применение высокоактивных окисных ванадиевых катализаторов позволяет проводить процессы СКВ при достаточно низких температурах — 200–380°C. Однако при температурах ниже 220–240°C возможно образование аммонийных солей /66, 67/, которое не только приводит к блокировке поверхности катализатора и снижению его активности, но и при значительных накоплениях вызывает его взрывное разрушение /66/.

Помимо оксидных ванадиевых катализаторов в литературе встречаются упоминания о применении катализаторов на основе оксидов железа, хрома, цеолитов /68/. В работе /69/ дан подробный обзор каталитических свойств металлов в реакции селективного восстановления NO_x . Применение катализаторов помимо оксидных ванадиевых сдерживается отравляющим действием SO_2 , содержащимся в отходящих дымовых газах.

Особое внимание в последнее время вызвано проблемой очистки от окислов азота газов ТЭЦ. Преобладающим направлением в решении этой задачи является использование метода СКВ.

Применение метода СКВ для очистки газов ТЭЦ имеет ряд особенностей, связанных с запыленностью отходящих газов, их высокой температурой и содержанием в них диоксида серы. Наличие в отходящих дымовых газах диоксида серы может приводить к отложению на катализаторе и газоходах сульфата аммония, что сокращает срок службы катализатора и требует специальных мер при эксплуатации установок. Например, разработаны способы промывки установки водными растворителями. Высокая температура газов ТЭЦ позволяет обойтись без их дополнительного подогрева, однако это требует применения катализаторов, устойчиво работающих при значительных концентрациях пыли в этих газах. Процессы СКВ запыленных газов ТЭЦ реализуются на катализаторах с керамической сотовой структурой (блоках) при высоких линейных скоростях — 0,5–60 м/с /69/. Сотовая структура имеет стенки правильной одинаковой толщины, образующие каналы по всей длине с гидравлическим диаметром 2–30 мм. Порозность такого блока составляет 50–80%. Переработка газов при высоких линейных скоростях исключает забивание каналов пылью. Высокая порозность блоков и большой гидравлический диаметр каналов обеспечивают незначительное сопротивление контактных аппаратов газоочистки (не более 200 мм вод.ст.). Иногда вместо керамических блоков для обработки запыленных газов активный компонент наносят на поверхность металлических пластин /70/ или теплообменных трубок /71/.

Для очистки от NO_x запыленных газов предложен также способ их восстановления в вертикальном аппарате со слоем зернистого катализатора, поддерживаемого опорной решеткой /72/. Над слоем катализатора имеется свободное пространство. Обработываемые газы

пропускают через слой катализатора со скоростью, меньшей скорости псевдоожижения катализатора. Периодически скорость фильтрации увеличивают для псевдоожижения катализатора и уноса пыли.

Для повышения экономичности процессов СКВ на ТЭЦ в настоящее время применяются вращающиеся теплообменники /59/. Отходящие дымовые горячие газы с температурой $350-400^{\circ}\text{C}$ смешиваются с аммиаком и подаются далее на вращающийся пластинчатый реактор-теплообменник. После прохождения реактора-теплообменника очищенные от NO_x газы могут поступать дальше для удаления пыли и диоксида серы. Свежий воздух для процесса горения поступает в это время в другую половину реактора-теплообменника, где нагревается и подается в печь. Теплообменник вращается таким образом, чтобы обеспечить почти постоянную температуру по его объему /59/.

Дымовые газы ТЭЦ перед очисткой их от NO_x могут быть очищены от пыли и диоксида серы для увеличения срока службы катализатора. Однако это приведет к их охлаждению и резко увеличит стоимость их денитрации (примерно на 30%) за счет повторного нагрева.

Для восстановления окислов азота известен способ, использующий принципы регенеративного теплообмена и позволяющий значительно сократить затраты на подогрев смеси до температуры начала реакции /73/. По данному способу газ, прошедший серо- и пылеочистку, через клапан подается в реактор восстановления. Температура газа на входе в реактор — 70°C . В первой по ходу газа регенеративной насадке из керамического материала происходит нагрев смеси до 350°C , после чего в смесь вводится аммиак. На слое катализатора, работающего по принципу молекулярных сит и не содержащего драгметаллов, происходит селективное восстановление NO_x . Степень очистки от окислов азота — 80%, остаточное содержание NO_x — 200 мг/м^3 . После слоя катализатора реакционная смесь проходит второй слой инерта, где охлаждается до 90°C и выбрасывается в трубу. Через каждые 6 мин. направление подачи смеси меняется на противоположное. Для компенсации теплопотерь независимо от направления фильтрации осуществляется подогрев реакционной смеси в зоне горелок в среднем на 20° .

Применение СКВ для очистки дымовых газов от NO_x

Метод СКВ является в настоящее время наиболее распространенным способом удаления NO_x из дымовых газов в Японии и ФРГ.

В Японии в 1985 году общая численность установок денитрации газов составляла более 200 на ТЭС общей мощностью 35000 Мвт /74/. Это позволило уменьшить выброс NO_x в атмосферу с 2 млн.т до 1,3 млн.т.

В ФРГ 93% всех действующих установок очистки дымовых газов от NO_x используют аммиачно-каталитический метод (SCR). Характеристика мест размещения установок и применяемого способа дана в таблице 33 /75/.

Таблица 33

Место размещения установок и применяемый метод	Число установок, шт.	В % от общего числа
Высокозапыленные газы	58	47,6
После сероочистки	52	42,6
Малозапыленные газы	4	3,3
После мазутных и газовых котлов	8	6,5
Некаталитическое восстановление аммиаком	5	3,8
Сорбционно-каталитический способ на активированном коксе	4	3,3

В остальных странах Европы (Дания, Нидерланды, Австрия) общее число установок очистки дымовых газов от NO_x в 1988 году составляло всего 9.

В практике используют различные варианты размещения каталитического реактора в газовом тракте котельной установки.

Размещение установок СКВ после экономайзера (рис. 21, /37/)

В этом случае на катализатор поступают газы с высоким содержанием золы и окислов серы. Катализатор должен обеспечить вы-

сокую степень очистки от NO_x и одновременно в наименьшей степени окислять SO_2 в SO_3 , иначе повышается низкотемпературная кислотная коррозия воздухонагревателя и отложение на нем аммонийных солей.

В большинстве случаев при установке каталитических блоков на запыленных дымовых газах срок службы катализатора составляет 1–2 года. По данным /76/ допустим более длительный срок службы катализатора при незначительном снижении эффективности очистки. Используемые катализаторы позволяют снижать концентрацию NO_x в отходящих газах пылеуловительных котлов с 700–2000 мг/м^3 до 150–200 мг/м^3 .

Испытания крупной опытно-промышленной установки на запыленных газах после котла, работающего на буром угле, были проведены при использовании пластинчатых и сотовых катализаторов /77/. За 8000 часов работы с периодическими пусками и остановками было показано, что оба типа катализатора снижают содержание окислов азота до 150–200 мг/м^3 при входной концентрации 650–850 мг/м^3 .

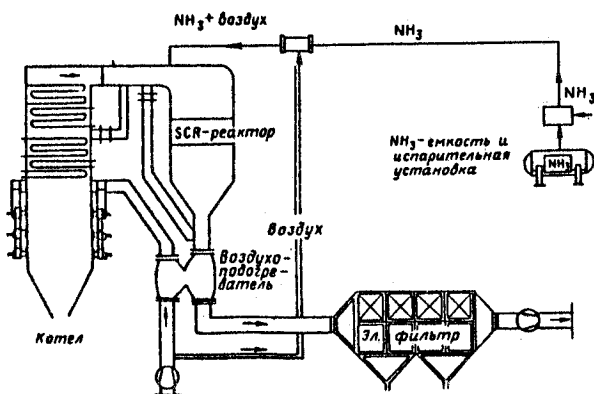


Рис. 21. Установка СКВ после экономайзера

Оптимальная температура процесса восстановления 315°C . Активность катализатора за время испытаний не снизилась. Выявленным в ходе испытаний недостатком установки денитрации на запыленных газах является заметная сорбция NH_3 летучей золой. Концентрация аммиака в летучей золе за реактором составляла от 10 до 20 мг/кг золы.

Размещение установок СКВ после электрофильтра (рис. 22)

В этом случае требования к устойчивости катализатора к абразивному износу существенно снижаются. Однако возникает проблема высокотемпературных электрофильтров. В связи с этим данный вариант размещения еще не получил достаточно широкого распространения в практике.

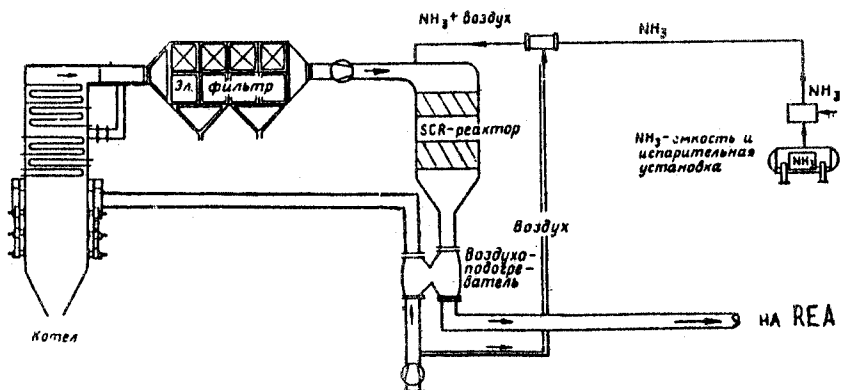


Рис. 22. Установка СКВ после электрофильтра.

REA — установка сероочистки.

Установка СКВ после сероочистки с подогревом
дымовых газов (рис. 23 /37/)

Оптимальные условия эксплуатации катализатора создаются при размещении систем СКВ после установки сероочистки. В этом случае можно применять значительно меньшие загрузки, и срок службы катализатора увеличивается до 5 лет, а при очистке дымовых газов от сжигания природного газа – до 7 лет /78/. Но для этого требуется установка дорогостоящих газо-газовых теплообменников и дополнительный нагрев газов до $300-350^{\circ}\text{C}$.

Следует отметить, что установки с размещением реактора после сероочистки в большинстве позволяют достигать более глубокой очистки газов от NO_x . На установках СКВ после сероочистки стабильно достигается степень очистки газов от NO_x более 80% при соотношении $\text{NH}_3 : \text{NO}_x$ равном 0,9–0,95 /59, 73/.

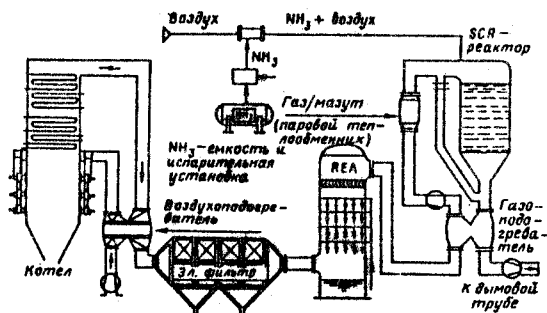


Рис. 23. Установка СКВ после сероочистки с подогревом
дымовых газов.

Установки СКВ после экономайзера в большинстве случаев показывают степень очистки 70–80% /45, 59/. Для восстановления дымовых газов используются, как уже говорилось, катализаторы специальной формы. Некоторые типы блочных катализаторов показаны на рисунке 24.

Основные требования к катализаторам СКВ можно сформулировать следующим образом /79/:

- высокая активность и селективность в реакции восстановления NO_x при возможно низких температурах;
- низкая активность в реакции окисления SO_2 в SO_3 ;
- устойчивость к старению;
- коррозионная устойчивость;
- механическая прочность;
- устойчивость к температурным колебаниям;
- низкое гидравлическое сопротивление;
- развитая каталитически активная поверхность.

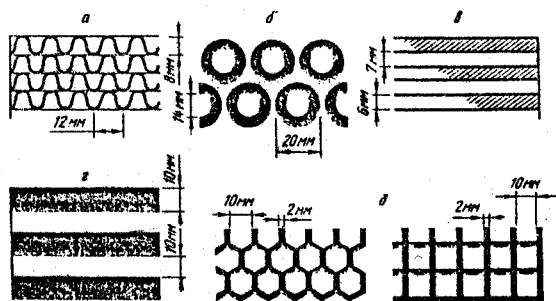


Рис. 24. Типы каталитических блоков с параллельными каналами для процесса СКВ /59/.

а – металлические сотовые ячейки; б – трубчатые; в – параллельные каналы; г – параллельные пластины; д – керамические сотовые ячейки.

Первенство в разработке катализаторов восстановления NO_x дымовых газов принадлежит японским фирмам "Mitsubishi", "Hitachi" и "Babcoor Hitachi". В последнее время лицензии на производство катализаторов СКВ приобретены рядом западногерманских фирм. Характеристики ряда катализаторов, выпускаемых фирмой BASF (ФРГ) по лицензии "Mitsubishi", приведены в таблице 34.

Таблица 34
Катализаторы СКВ фирмы BASF /45/

Тип	Размер канала, мм	Толщина стенки, мм	Ширина блока, мм	Длина блока, мм	Кол-во каналов, шт.	Свободное сечение, %	Удельн. поверх. $\text{м}^2/\text{м}^3$
427/10	7,4x7,4	1,3	150x150	1000	20x20	64	427
440/10	7,4x7,4	1,1	150x150	1000	20x20	69	440
485/10	6,7x6,7	1,0	150x150	1000	22x22	70	486
545/10	6,0x6,0	1,0	150x150	1000	25x25	67	545
75I/25	4,2x4,2	0,8	150x150	600	35x35	65	75I
75I/60	4,2x4,2	0,8	150x150	600	35x35	65	75I
853/25	3,7x3,7	0,7	150x150	600	40x40	64	853
853/60	3,7x3,7	0,7	150x150	600	40x40	64	853

Обычная удельная загрузка катализатора для запыленных газов составляет 1–2 $\text{м}^3/\text{I}$ Мвт электрической мощности /66/. Для топок, сжигающих газ или нефть, допускаются загрузки катализатора меньше, примерно 0,2–0,4 $\text{м}^3/\text{I}$ Мвт.

Для повышения срока службы катализатора проводят периодическую отдувку катализатора от сажи или промывку. Этим удаляются отложения сульфата (гидросульфата аммония) и пыли на внешней поверхности катализатора /66/.

В качестве примера реализации установок СКВ приведем данные /45/. В 1986 году была введена в эксплуатацию установка СКВ отходящих газов сжигания каменного угля на блоке мощностью 700 Мвт. Производительность установки по газу составляет $2,3 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{час}$. Установка смонтирована после экономайзера на газах с температурой 300–400°C. Схема упаковки каталитических элементов в реакторе показана на рисунке 25. Общая загрузка катализатора составляет 820 м^3 , вес примерно 700 т. Гарантированная очистка от NO_x сос-

тавляет 80% (с 800 мг/м³ до 200 мг/м³) при просоеке аммиака не более 1-2 ppm. Для распыления аммиака использовался дополнительный воздух в количестве 1-1,5% расхода дымовых газов, что обеспечивало эффективное смешение аммиака с дымовыми газами. Средняя линейная скорость в реакторе составляла 9м/с. Концентрация NO_x на выходе колебалась от 81 мг/м³ до 218 мг/м³ (среднее значение 148 мг/м³).

В настоящее время в ФРГ строительство установок СКВ развивается высокими темпами. Характеристика размещения заказов на изготовление установок и катализатора приведена в таблице 35.

Таблица 35

Заказы на изготовление каталитических установок и катализаторов очистки газов от NO_x в ФРГ /80/

Фирма	Эквивалентная мощность заказанных установок (Мвт)	Заказ на катализатор для установок мощностью (Мвт)
Lenfjes/Uhde	7000	2000
Deutsche Babcock	5000	-
Steinmüller	3600	-
EVT	3000	-
Siemens/KWU	-	2500
Hüls	-	1200
BASF	-	1100

Примерный объем заказанного катализатора 10 тыс.т.

Попытки ряда западногерманских фирм обойти защищенные патентами способы производства и состав катализаторов, созданных в Японии, привели к появлению других катализаторов и процессов селективной очистки. Все они имеют гораздо меньшее распространение, чем окислительно-ванадиевые системы. Следует упомянуть следующие разработки (табл. 36).

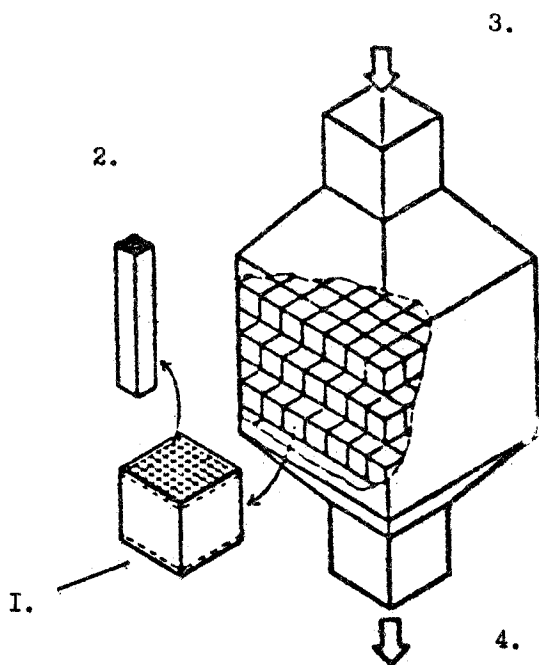


Рис. 25. Схема загрузки реактора:

1 - упаковка катализатора; 2 - ячейка в сотовом катализаторе;
3 - неочищенный дымовой газ; 4 - чистый дымовой газ.

Таблица 36

Используемый активный компонент катализатора	Температура процесса, °C	Объемная скорость, час ⁻¹	Ограничения на применение катализатора	Источник информации
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	285-400	4000	Малая запыленность, SO_2 500 ppm	/5/, /53/
Цеолиты	300-480	5000-6000		/5/, /47/
Pt, Ru			Дорогостоящие катализаторы. Стадия испытаний	/5/

В целом на рынке газоочистного оборудования в 1984-85 гг. характерен ежегодный прирост объемов реализации около 5%. В то же время продажа оборудования для очистки газов от окислов азота по методу СКВ в 1985 году увеличилась на 20% по сравнению с предшествующим годом /81/. Основной объем прироста в настоящее время определяется предприятиями ФРГ. По мере оснащения действующих ТЭС установками СКВ следует ожидать снижения объемов производства в основных странах-производителях оборудования СКВ (Япония, ФРГ). Потенциальный рынок для продажи установок определяется крупными развитыми странами Европы (Италия, Франция, Великобритания) и развивающимися странами третьего мира /81/.

Способы одновременного удаления NO_x и SO_2

Эти методы являются альтернативой методу СКВ. В данных способах восстановление NO_x осуществляется на поверхности активированного кокса в присутствии аммиака при температуре дымовых газов около 100°C.

Наиболее распространен метод "Bergbau-Forschung" /82, 83/ сухой очистки газов от оксидов азота и серы. Процесс основан на использовании неподвижного или движущегося слоя активированного угля, получаемого из измельченного каменного угля и каменноугольной смолы в виде цилиндрических гранул длиной 5 мм. Дымовой газ после воздухоподогревателя и электрофильтра пропускают через слой

угля для удаления SO_2 . При этом SO_2 окисляется в SO_3 и в присутствии водяного пара превращается в серную кислоту, адсорбирующуюся в порах активированного угля. Емкость активированного угля по H_2SO_4 достигает 10-15% вес. /34/. После этого в обессеренный поток дымового газа вводится аммиак, и во втором слое активированного угля происходит восстановление NO_x . Схема осуществления процесса приведена на рисунке 26 /34/.

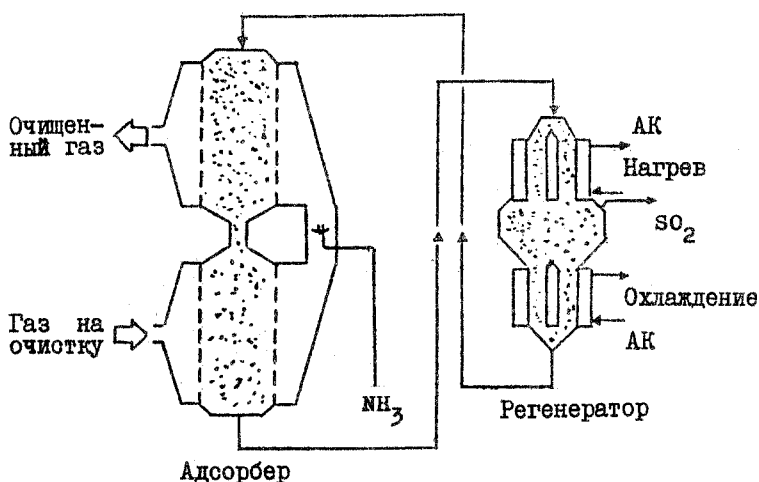
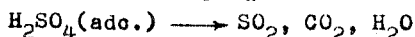


Рис. 26. Технологическая схема процесса
для одновременной очистки газов
от NO_x и SO_2

АК — активированный кокс.

Так как после первого слоя активированного угля удаление SO_2 неполное, то происходит дезактивация второго слоя вследствие образования сульфатов (гидросульфатов) аммония. Вследствие этого снижается активность активированного угля в реакции восстановления NO_x аммиаком. Для восстановления активности активированного угля его регенерируют при температурах $400-500^\circ\text{C}$. При этом происходит восстановление сульфатов коксом:



При регенерации получают концентрированный газ, содержащий 10-30% SO_2 . В случае отсутствия SO_2 в отходящих газах данный метод применим для удаления только окислов азота. Недостатки данного метода заключаются в необходимости использования движущихся слоев активированного угля и повышенные требования к его прочности. К недостаткам метода относят также объемные скорости ($300-2000 \text{ час}^{-1}$). В результате промышленных испытаний данного способа достигнута практически 100% очистка от SO_2 и более 80% - очистка от NO_x .

Другим процессом, используемым для совместной очистки газов от NO_x и SO_2 является метод фирмы "Шелл" /34/. Способ основан на циклическом образовании и разложении сульфата меди. В качестве поглотителя и катализатора используется окись меди, нанесенная на Al_2O_3 . При температуре примерно 400°C протекают следующие реакции:



Одновременно сульфат меди является катализатором восстановления NO_x аммиаком. При максимальном отложении сульфатов катализатор регенерируют водородом:



Концентрация SO_2 в получаемом при регенерации газе достигает 70%. После каждой регенерации реактор продувается паром для удаления горючих газов. Допустимая нагрузка на катализатор составляет 8000 час^{-1} . Степень очистки от SO_2 - около 90%, по NO_x обычно достигаемые степени восстановления не превышают 40-70% /34/.

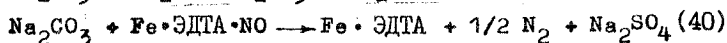
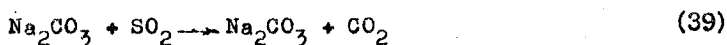
Процессы совместной влажной очистки газов

от NO_x и SO_2

При промывке дымовых газов растворами происходит одновременное удаление из газов SO_2 и NO_x . Основная проблема, возникающая при этом, заключается в слабой растворимости NO , поэтому трудно добиться глубокой очистки газов от окислов азота без окисления NO до NO_2 (в жидкой или газовой фазах). Наиболее разработанными к настоящему времени считаются процессы типа "абсорбция-восстановление" и "окисление-абсорбция-восстановление".

Абсорбция-восстановление /53/

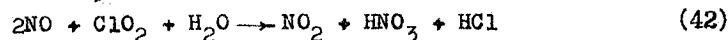
Для улучшения абсорбции NO в промывной раствор вводится хелатный комплекс двухвалентного железа (Fe -ЭДТА). При абсорбции NO образуется комплекс (Fe -ЭДТА- NO). Одновременно происходит поглощение SO_2 , который при этом образует сульфит натрия, служащий для восстановления входящего в состав комплекса оксида азота:



С помощью этого процесса достигается очистка от NO_x и SO_2 примерно на 90%. Следует обратить внимание, что по сравнению с очисткой от SO_2 удаление NO_x требует более продолжительного времени пребывания газа в скруббере и больших соотношений жидкость-газ /34/. Более детальная информация о применениях в промышленности данного способа отсутствует.

Окисление-абсорбция-восстановление /53/

Для окисления NO в дымовой газ перед скруббером подают обычно озон или двуокись хлора (ClO_2):



При поглощении SO_2 водными растворами образуется сложная смесь сульфат-, бисульфит- и нитрит-ионов. Восстановление нитрит-ионов протекает за счет окисления бисульфит-ионов до сульфит-ионов.

Значительные трудности вызывает удаление образующихся при очистке солей. Достигнутая очистка составляет по SO_2 - 96%, а по NO_x - 90%. Этот метод требует меньших размеров абсорберов по сравнению с предыдущим. Ограничения связаны прежде всего с необходимостью значительных отношений SO_2/NO_x (больше 5) для восстановления нитрит-ионов бисульфитом и большими затратами на подготовку окислителя /34/. Перспективы промышленного применения данного метода в настоящее время сомнительны.

Озонные методы

Для очистки газов от NO можно ограничиться стадией окисления и не проводить стадию восстановления. В этом случае окислы азота удаляются в виде нитратов аммония. После улавливания SO_2 в первом по ходу газа скруббере в дымовой газ вводится озон в количестве, обеспечивающем окисление NO в NO_2 /34/. Образовавшийся NO_2 абсорбируется аммиачным раствором с образованием нитрита и (или) нитрата аммония. Далее поглотительные растворы смешиваются в распылительной сушилке, после которой в грануляторе из сухих продуктов формируется комплексное удобрение - смесь сульфата и нитрата аммония. Для эффективной работы метода необходимо провести глубокую очистку газов от SO_2 , так как неабсорбированный SO_2 также потребляет озон. Производство озона является решающим фактором - энергозатраты составляют 7-14 квт.час/кг O_3 .

В литературе встречается упоминание о начале промышленных испытаний метода /34/.

В СССР проводятся работы по испытаниям опытно-промышленной установки газофазной очистки газов от NO_x и SO_2 .

Технологическая схема установки предусматривает предварительную очистку газов от золы в мокрых золоуловителях. После этого газы ТЭС подаются в скруббер с коагулятором Вентури. В коагуляторы вводится поглотительный раствор и озонированный воздух. При взаимодействии с озоном окислы азота и серы переходят в более окисленное состояние и сорбируются поглотительным раствором с образованием соответствующих кислот. Очищенные дымовые газы сбрасываются в трубу, а отделенный от газового потока раствор вновь подается на орошение. Для снижения кислотности раствора используется аммиачная вода. Образующиеся соли аммония периоди-

чески выводятся из цикла и используются в качестве удобрений. Удельный расход озона на очистку составлял 0,2-0,4 г/м³ очищаемого газа. Время контакта газ-озон - 0,45-0,9 с. Достигнутая степень очистки от SO₂ в основном составляла 80-90%, а от NO_x - около 70-80%. Расход электроэнергии на очистку газов составлял 5-6% от мощности энергоблока. Основные трудности при испытаниях установки были связаны с высокой коррозионной активностью поглощающих растворов.

Энергозатраты на очистку газов озонным методом оцениваются в пределах 4-4,5% от эквивалентной мощности энергоблока /84/.

Очистка газов путем облучения электронным пучком

Перспективный метод основан на стимулировании химических реакций с помощью электронного пучка. Метод обеспечивает восстановление NO_x и SO₂ в реакции (например, с аммиаком) в отсутствие катализатора под действием стимулирующего излучения. Схема применения данного метода для крупного энергоблока показана на рисунке 27.

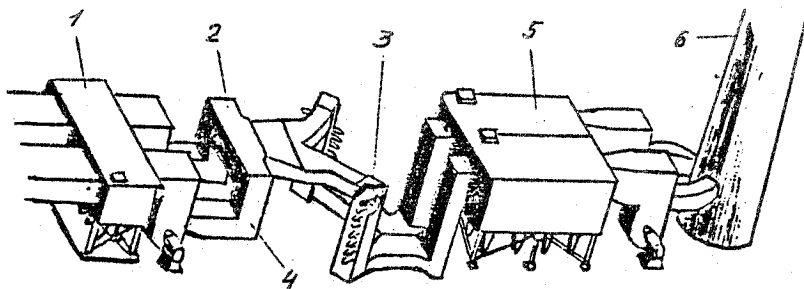


Рис. 27. Схема очистки дымовых газов с применением электронного пучка /16/.

1 - удаление золы; 2 - устройство ввода аммиака; 3 - устройство для облучения; 4 - контроль температуры потока; 5 - удаление сухих сыпучих продуктов; 6 - труба.

При облучении очищенного от пыли газа при температурах 70–100°C образуются радикалы, окисляющие SO_2 и NO_x , и за счет реакции с аммиаком образуются пылевидные сульфат и нитрат аммония. При дозе облучения 4 Mrad удается достигать 99% очистки от NO_x и 80% – от SO_2 /34/. Максимальная производительность установки – 10–11 тыс. м³/час. Удельный расход мощности на очистку составляет 3–4% от установленной мощности энергоблока по данным /34/ и около 2% по данным /37/.

Значительное преимущество данного метода перед другими методами заключается в возможности получения продукта газоочистки в сухом виде, что избавляет от появления жидких стоков. К недостаткам относят значительные энергозатраты на облучение, что может быть преодолено по мере совершенствования ускорительной техники. Основной объем исследований по данному методу сосредоточен в Японии, США и ФРГ.

Другие методы снижения выбросов NO_x

Каталитическое сжигание топлива

В этом процессе, благодаря ускоряющему действию катализатора, реакции окисления протекают при относительно низких температурах, что позволяет избежать образования как термических, так и топливных окислов азота. На ряде котельных США находят применение каталитические блоки для сжигания мазута и природного газа. Выбросы окислов азота составляют при этом величины порядка 1–5 ppm /85/. В СССР изучением каталитического сжигания топлива занимаются в Институте катализа СО АН СССР. Сжигание топлив проводится в реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора – каталитических генераторах тепла (КГТ) /86/. Температура полного окисления топлива составляет 600–800°C. При сжигании азотсодержащих видов топлива (до 1% мас.) концентрация NO_x на выходе не превышает 100–200 мг/м³. Степень превращения связанного азота в окислы не превышает 10%. При увеличении содержания связанного азота в топливе наблюдается резкое относительное снижение выхода NO_x , что позволяет сжигать в КГТ топливо с высоким содержанием связанного азота при относительно невысокой эмиссии оксидов азота. В настоящее время применение каталитического сжигания весьма ограничено.

Парогазовые установки

Применение газотурбинных установок в энергетике позволяет перейти к принципиально новым процессам получения электрической и тепловой энергии. Сфера применения парогазовых установок постоянно расширяется /3/. В ряде случаев концентрация окислов азота на выходе не превышает 100 мг/м^3 . Дальнейшее развитие метода связано с внутрицикловой газификацией угля, при которой будет вырабатываться очищенный от серы и золы газ, пригодный для дальнейшего использования. Ожидаемое снижение концентрации окислов азота в отходящих газах составляет 2-5 раз /3/.

В работе /85/ приводятся данные по выбросам окислов азота (примерно 80 мг/м^3) на опытно-промышленных установках ФРГ, США, Великобритании. Максимальная мощность энергоблока с внутрицикловой газификацией - 120 Мвт. Сравнительный технико-экономический анализ позволяет сделать вывод, что применение установок с внутрицикловой газификацией обходится дешевле, чем оснащение энергоблоков сероочисткой и установками СКВ /85/. Промышленное внедрение таких установок коренным образом уменьшит выброс в атмосферу золы, окислов серы и азота.

Другие методы

Встречаются отдельные упоминания о попытках химического воздействия на факел пламени с целью обрыва цепных реакций окисления азота путем ввода каких-либо металлоорганических соединений в жидкое топливо, а также отдельные работы о проведении исследований по обработке топлива с целью удаления топливных соединений азота /3/. Эти исследования к настоящему времени не получили достаточного распространения.

В заключение приведем список иностранных фирм, поставщиков того или иного оборудования, связанного с уменьшением выбросов окислов азота в атмосферу. Данный список не является полным. Стремительное развитие рынка газоочистного оборудования постоянно вводит в этот перечень новых производителей.

Таблица 37

Фирмы-поставщики в области технических средств
снижения выбросов NO_x /87/

Установки селективной каталитической очистки	Установки селективной некаталитической очистки	Горелки с малым образованием
<u>США</u> Advanced Ind.; Grown Andersen; Johnson Matthey CSD; Norton.	<u>Дания</u> Aalborg Boilers <u>ФРГ</u> Deutsche Babcock <u>Япония</u> Mitsubishi; Hitachi; Babcock Hitachi.	<u>США</u> Crown Andersen <u>Англия</u> Foster Wheeler Power Products <u>Дания</u> Haldor Topsøe
<u>ФРГ</u> Deutsche Babcock; GFA Energietechnik; Johnson Matthey; KRC Umwelttechnik; Siemens; Steinmüller.		

2.3.4. Экономические аспекты очистки дымовых газов от NO_x

Капитальные затраты на очистку методом СКВ дымовых газов на энергоблоках составляют от 50 до 120 марок ФРГ/кВт. Они возрастают почти линейно с ростом мощности энергоблока. Удельные затраты снижаются с ростом единичной мощности. Довольно резко в диапазоне 100-300 Мвт и слабо при дальнейшем увеличении мощности. Размещение каталитического реактора после сероочистки повышают эксплуатационные расходы по денитрификации газов на 20% /18/.

По данным специалистов ФРГ средние капитальные затраты на установку СКВ для угольной ТЭС составляет от 5 до 6 млн. DM на 100 Мвт (для сероочистки мокрым известняковым методом аналогичные затраты оцениваются в 20 млн. DM) /88/.

Распределение затрат на создание установки СКВ на примере ФРГ по отдельным составляющим приведено ниже /46/ (в процентах):
- технологическое оборудование - 29,0

- металлоконструкции	- 9,5
- хранилище аммиака	- 7,0
- газопроводы, клапаны	- 5,0
- система автоматического управления	- 2,0
- катализатор	- 38,0
- прочее	- 9,5.

Стоимость катализатора в настоящее время составляет около 45 тыс. руб./м³ /34/. Это примерно соответствует 15 тыс. инвалютным рублям.

В целом мероприятия по снижению выбросов NO_x можно характеризовать следующими затратами /37/:

- первичные мероприятия, связанные с изменением топочного процесса	- 0,5-10 долл/кВт
- селективная гомогенная очистка	- 10-20 долл/кВт
- селективное каталитическое восстановление	- 50-100 долл/кВт.

По данным Минэнерго СССР внедрение большинства технологических методов на действующих котельных установках требует капитальных затрат, исходя из величины 0,5-6 руб./кВт. Гомогенное восстановление окислов азота требует затрат примерно на уровне 10-15 руб./кВт. Дополнительные капиталовложения для внедрения метода СКВ на ТЭС СССР указаны в таблице 38.

Таблица 38

Годы	Метод очистки	Капиталовложения, млн. руб.			ИТОГО
		Европейская часть	Восточная Сибирь	Урал	
1991-1995	Гомогенное селективное восстановление	140	65	40	730
	СКВ	280	125	80	
1996-2000	Гомогенное селективное восстановление	145	75	15	
	СКВ	290	145	35	705

Среднегодовые потребности в аммиаке оцениваются в объеме 0,5-0,7 млн. руб.

2.4. Нормирование выбросов в атмосферу

Выброс примесей в атмосферу зависит от используемого топлива, мощности ТЭС, способа сжигания топлива, а также ряда других факторов.

В работе /3/ предложен суммарный обобщенный показатель вредности различных видов топлива, базирующийся на ПДК соответствующих вредностей.

Таблица 39

Сравнительные данные по вредности различных видов органического топлива /3/

Топливо	Относительные слагаемые вредности				Суммарная вредность
	зола	SO ₂	NO _x	V ₂ O ₅	
Природный газ	-	-	4,07	-	4,07
Кузнецкий уголь	0,26	1,82	6,66	-	8,74
Мазут, s ^P = 0,5%	-	0,76	6,41	1,91	9,08
Донецкий уголь АШ	0,46	3,71	6,90	-	11,07
Назаровский уголь	0,33	3,87	7,56	-	11,76
Мазут, s ^P = 1%	-	1,53	6,41	3,82	11,76
Донецкий уголь Т	0,38	5,48	6,86	-	12,72
Сланцы	2,59	8,57	8,16	-	19,32
Мазут, s ^P = 2,5%	-	3,82	6,41	9,54	19,77
Подмосковный уголь	1,12	14,58	7,26	-	22,86
Мазут, s ^P = 3,5%	-	5,34	6,41	13,36	25,11

Данные оценки позволяют проводить сравнительный анализ воздействия на окружающую среду различных видов топлива. Обращает на себя внимание значительная вредность выбросов пятиокси ванадия в продуктах сжигания мазутов. В мировой практике выбросы ТЭС в атмосферу нормируются, исходя из концентраций вредностей в отходящих газах. Эти нормы для ряда примесей (SO₂, пыль, NO_x) для ведущих промышленно развитых стран приведены в соответствующих разделах данного обзора. Последовательность установления таких норм можно проследить на примере США /89/.

Фундаментом для установления предельно допустимых концентраций загрязнителей в отходящих газах, выбора места размещения новых источников выбросов и модификации существующих являются национальные стандарты качества атмосферного воздуха. Приведем данные, касающиеся выбросов ТЭС.

Таблица 40

Вредное вещество	Время осреднения	Первичный стандарт
Оксиды серы	Среднее арифметическое за год	80 мкг/м ³
	- 24 часа	365 мкг/м ³
Аэрозоль	Среднее арифметическое за год	75 мкг/м ³
	- 24 часа	260 мкг/м ³
Оксиды азота	Среднее арифметическое за год	100 мкг/м ³

На основе национальных стандартов разрабатываются нормативы выбросов на единицу продукции. Допустимые величины выбросов зависят от места расположения предприятия и обычно уменьшаются по мере того как увеличивается производительность процесса. На рисунке 28 приведены нормативы выбросов пыли и требуемая степень очистки для котельных, работающих на пылевидном топливе. Допустимый выброс зависит от месторасположения предприятия.

Наиболее жесткие требования предъявляются к выбросам вновь вводимых и модифицируемых промышленных производств (табл. 41).

Естественным и простым представляется нормировать выбросы вредных веществ по их содержанию в отходящих газах. Однако такой способ определения не дает объективных показаний при разбавлении отходящих газов, в связи с чем практически все правила его запрещают. На котельных и ТЭС отсутствие разбавления контролируется по остаточному содержанию кислорода в газах. Наибольшее распространение данные ограничения на выбросы получили в ФРГ (см. соответствующие разделы обзора).

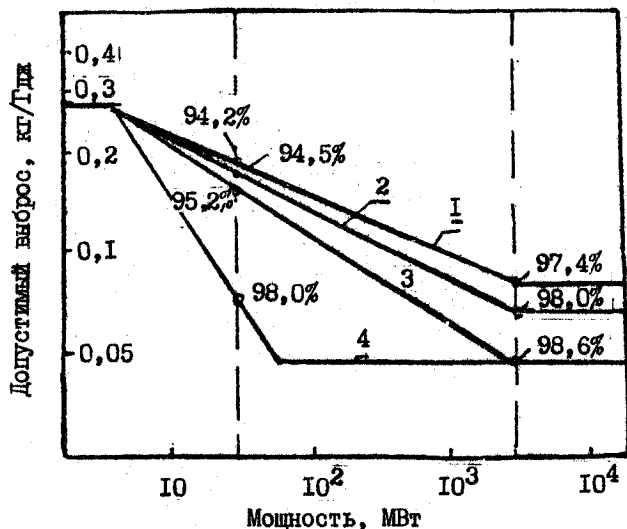


Рис. 28. Нормативы выбросов золы для котельных на твердом топливе.

Проценты указывают необходимую эффективность золоулавливания для котельных, используемых пылевидное топливо с зольностью 10%.

1 - Вайоминг; 2 - Нью-Йорк; 3 - Оклахома; 4 - Нью-Джерси.

Тип источника	Допускаемый выброс на 1 млн. кДж	
Котельная на природном топливе мощностью более 250 млн. кДж/час	Аэрозоли	- $4,29 \cdot 10^{-2}$ кг
	SO ₂ - нефть	- $3,43 \cdot 10^{-1}$ кг
	- уголь	- $5,39 \cdot 10^{-1}$ кг
	NO _x - нефть	- $1,28 \cdot 10^{-1}$ кг
	- газ	- $8,58 \cdot 10^{-2}$ кг
	- уголь	- $3 \cdot 10^{-1}$ кг
	- бурый уголь	- $2,57 \cdot 10^{-1}$ кг
Котельные и комбинированные газовые турбины мощностью более 250 млн. кДж/час на один блок	Аэрозоль	- $1,28 \cdot 10^{-2}$ кг
	SO ₂ <u>Твердое топливо</u>	
		$5,14 \cdot 10^{-1}$ кг и 90% подавление
		$2,57 \cdot 10^{-1}$ кг и 70% подавление
	<u>Нефть</u>	
		$3,43 \cdot 10^{-1}$ кг и 90% подавление
		$8,58 \cdot 10^{-2}$ кг и отсутствие по-
		давления
	<u>Газ</u>	
		аналогично нефти
	<u>Уголь, очищенный экстракцией</u>	
		$5,1 \cdot 10^{-1}$ кг и 85% подавление
	<u>Антрацит</u>	
		$5,1 \cdot 10^{-1}$ кг
	NO _x <u>Твердое топливо, содержащее более 25% пустой породы - без ограничения</u>	
		Производное твердого топлива из угля
		$0,21$ кг и 65% подавление
	<u>Слабобитумизированный уголь</u>	
		$2,14 \cdot 10^{-1}$ кг и 65% подавление
	<u>Все другие твердые топлива</u>	
		$2,57 \cdot 10^{-1}$ кг и 65% подавление
	<u>Газ из угля</u>	
		$2,14 \cdot 10^{-1}$ кг и 25% подавление
	<u>Все другие типы газа</u>	
		$8,58 \cdot 10^{-1}$ кг и 25% подавление
	<u>Нефть из угля</u>	
		$2,14 \cdot 10^{-1}$ кг и 25% подавление
	<u>Все другие виды нефти</u>	
		$1,28 \cdot 10^{-1}$ кг и 25% подавление

В последнее время наибольшее распространение получают оценки выбросов теплоэнергетических предприятий на 1 Гкал сожженного топлива (или, что равноценно, на 1 т.у.т.). В таблице 42 приводятся фактические данные по удельным выбросам для некоторых стран и нормы выбросов для США. Для США следует отметить незначительное превышение фактических выбросов над стандартами. Для ТЭС СССР превышение по пыли составляет 1-2 порядка над американскими стандартами. Особенно следует остановиться на работе конкретных котлоагрегатов (табл. 43) с точки зрения выбросов оксидов азота. Это касается котлов, работающих на природном газе. Выбросы NO_x в 5-10 раз превышают ограничения выбросов для новых источников (табл. 41). Это характеризует, прежде всего, несовершенство процесса сжигания топлива. Наиболее универсальным и объективным критерием для ТЭС и котельных следует считать нормирование выбросов на единицу выработанной продукции: в кг/Мвт·ч для электрической и кг/Гкал - для тепловой. В США такие нормы разработаны для 2-часового интервала усреднения. В таблице 44 наряду с этим типом стандартов приведены результаты расчетов удельных выбросов теплоэнергетических предприятий Центрального экономического района СССР (Конаковской, Каширской ГРЭС) /91/ и более мелких ТЭС /90/. Удельные выбросы золы для ТЭС Центрального экономического района даны при условии отсутствия золоочистки. Только при обеспечении очистки газов от золы на уровне 99,9% (бурый уголь) и 99,8 (каменный уголь) эти станции могли бы удовлетворять американским стандартам. Выброс оксидов азота превышает американский стандарт в 2 раза.

Следует обратить внимание, что американский стандарт является не самым жестким ограничением на выбросы примесей в атмосферу. В литературе общепринята точка зрения, что наиболее строгие требования к предприятиям энергетики предъявляются в ФРГ (последние годы) и Японии.

Таблица 42

Характеристики твердого топлива и удельный выброс вредных веществ в атмосферу (в кг/Гкал сжигаемого топлива)

Страна (год)	Объект тепло- энергетики	Использу- емый уголь	Q_n^P , ккал/кг	S^P , %	A^P , %	Удельный выброс, кг/Гкал		
						пыль	окислы серы	окислы азота
1. СССР (1976-1980) (факт)	Средняя ТЭС	средний	4740	1,6	21,3	3,0	6,8	2,2
	Средняя котельная	средний	4740	1,6	21,3	6,7	6,1	1,0
2. СССР (прогноз)	Современная ТЭС, 1 Гвт	-	4740	3,5	9,0	0,4	12,75	1,9
3. СССР (2000) (прогноз)	Березовская ГРЭС	березов- ский	3740	0,19	4,67	0,26	0,8	0,55
4. США (1978) (факт)	ТЭС	-	6100	2,2	14,0	0,09	1,8	1,17
1988 (прогноз)	ТЭС	-	-	-	-	0,018	0,36	0,36
(стандарт)	ТЭС	-	-	-	-	0,054	1,08	0,99
5. Швеция (факт)	ТЭС	отечеств. уголь	-	-	-	-	0,4-0,7	0,4-1,2

Q_n^P - калорийность топлива,
 S^P - его сернистость,
 A^P - зольность.

Результаты определения содержания окислов азота в дымовых газах некоторых котлоагрегатов /3/

Котло-агрегат	Эквивалентная электрич. мощность, МВт	Топливо	Выбросы		Авторы результатов
			кг NO ₂ Ткал	при 0,2% = 3%, объемные доли, %	
ТММ-204	800	Мазут	1,10	0,043	ВТИ (с рециркуляцией газов)
Л-57	500	Экибастузский СС	1,48	0,054	УралВТИ
ТПП-200	400	Донецкий АШ	3,63	0,134	ВТИ
ТПП-200	400	Мазут	2,80	0,110	ВТИ (с мощн. горелками в 1 ярусе)
ТПП-312	300	Донецкий ГСШ	1,96	0,072	ВТИ
ТММ-314	300	Мазут	1,10	0,043	ВТИ
Л-49	250	Муленка назаровский Б	1,50	0,048	ВТИ
ПК-33	200	Подмосковный Б	1,40	0,044	Институт газа АН УССР
ТП-100	200	Донецкий ПАН	1,0	0,036	ВТИ
ТП-90	160	Донецкий АШ	1,62	0,060	Институт газа АН УССР
ТМ-94	160	Мазут	0,96	0,038	ВТИ
ТМ-94	160	Газ	1,22	0,042	САФ ВНИИПромгаз
ТПП-110	150	Донецкий АШ	2,35	0,082	Институт газа АН УССР
ТПП-110	150	Газ	2,27	0,106	Институт газа АН УССР
ПК-39	150	Экибастузский СС	1,48	0,054	УралВТИ
ТММ-114	150	Мазут	1,67	0,060	ВТИ (вихревые горелки)
ПК-41	150	Мазут	1,05	0,41	ВТИ (вихревые горелки)
ТП-87	130	Кузнецкий Г	2,25	0,088	ВТИ - СибВТИ
ТП-80	130	Кузнецкий СС	2,20	0,084	ВТИ
ПК-10Ш	65	Иршабординский Б	1,50	0,036	ВТИ - СибВТИ
ПК-10Ш	65	Березовский Б	1,0	0,024	ВТИ - СибВТИ
БКЗ-21С	65	Кузнецкий Г	1,48	0,054	ВТИ - СибВТИ

Таблица 44

Удельные выбросы предприятий теплоэнергетики на единицу произведенной
продукции: тепла и электроэнергии /90/

Месторасположение	Характер ТЭС	Используемый уголь	Характер удельных выбросов	Зола		Окислы серы		Окислы азота	
				кг Гкал	кг Мвт ч	кг Гкал	кг Мвт ч	кг Гкал	кг Мвт ч
Иркутск	НИТЭЦ	пушينوозерский	реальность	4,0	6,1	-	-	-	-
			возможность	1,4	2,8	2,2	4,3	-	-
Улан-Удэ	ТЭЦ	азейский	реальность	3,5	18,6	3,1	16,2	0,5	2,6
Центральный экономический район	10 ТЭС	бурый уголь	реальность	-	80-150 (без очистки)	-	15-18	-	2,5-2,8
			возможность	-	0,08-0,15 ($\eta = 99,5\%$)	-	-	-	-
		каменный уголь	реальность	-	40-80 (без очистки)	-	9-12	-	3,0-2,8
			возможность	-	0,08-0,15 ($\eta = 99,8\%$)	-	-	-	-
США	Любые энерго- установки	уголь	предельно допустимый уровень (в течение 2 ч.)	-	0,15	-	1,9-5,0	-	1,1

ГЛАВА 3. ТВЕРДЫЕ И ЖИДКИЕ ОТХОДЫ ТЭС

3.1. Влияние ТЭС на литосферу и методы снижения воздействия

ТЭС, сжигающие органические топлива оказывают разнообразное влияние на литосферу. Основные факторы воздействия приведены в таблице 45.

Таблица 45

Основные факторы воздействия ТЭС и энергетических сооружений на литосферу /3, 5/

Объект	Фактор воздействия
ТЭС на органическом топливе	А. Добыча топлива (образование шахт и терриконов) Б. Переработка и транспортировка топлива В. Нарушение устойчивости грунта работой механизмов Г. Изъятие территорий (строительство зданий, прокладка подводных и отводящих каналов, дорог и пр.) Д. Загрязнение отходами (образование золоотвалов, выгрузка продуктов переработки топлива и др.) Е. Изменение альбедо поверхности
Линии электропередач и электрические подстанции	А. Изъятие территорий Б. Вырубка лесов В. Возникновение блуждающих токов Г. Возникновение шумов Д. Образование зон повышенной напряженности электромагнитных полей
Теплотрассы	А. Изъятие территорий Б. Изменение термического режима

Одним из главных загрязнителей земной поверхности и водоемов региона ТЭС являются образующиеся при сжигании твердых топлив золошлаковые отходы. В 1971 году золоотвалы в СССР занимали площадь 115 км². По прогнозам /5/ к 2000 году площадь золоотвалов составит не менее 1000 км².

По сведениям ООН в 1980 году ежегодно на ТЭС земного шара образуется 350 млн.т. летучей золы и шлаков. На Советский Союз и Европейские страны приходится 200 млн.т. этих отходов /92, 93/. В 1982 году количество золошлаковых отходов на ТЭС Минэнерго СССР составило 100 млн.т., а к 1987 - ежегодное поступление на золоотвалы превнесило 150 млн.т. /94/. Складирование золошлаков связано с отторжением территорий /1/: к 1980 году под золоотвалы только в РСФСР и УССР было отведено 13 тыс. га. На степень использования золошлаков влияют технические, экономические и организационные факторы.

В конце 70-х годов самый высокий уровень утилизации зол и шлаков для производства строительных материалов (в дорожном строительстве), для нужд сельского хозяйства и проведения инженерных работ был достигнут в следующих странах (тыс.т./год): СССР - 6289, США - 5140, Великобритания - 4510, Польша - 4346, ФРГ - 3930, ЧССР - 3244. В процентном же отношении использование золошлаковых отходов в СССР до сих пор не превышает 10% от общего количества. За границей этот процент выше. Для Франции, например, он достигает примерно 80%.

Для улавливания золы из потока дымовых газов на современных ТЭС применяют механические и электрические устройства. Уловленная из дымовых газов зола уноса и шлак из шлаковых ванн, как правило, с помощью гидротранспорта складировается в золоотвалах. Широкое применение систем гидрозолоудаления (ГЗУ) на отечественных ТЭС объясняется их экономичностью, минимумом трудозатрат на обслуживание, возможностью автоматизации и так далее. Значительным недостатком ГЗУ является большой расход воды. Для транспортировки 1 т золошлаков затрачивается от 10 до 50 м³. Водопотребление на нужды ГЗУ ТЭС средней мощности составляет несколько десятков миллионов кубических метров в год. В целях сокращения потребления воды на нужды ГЗУ создается обратная система, когда очистившаяся от частичек золы и шлака осветленная вода вновь направляется по обратному трубопроводу на ТЭС в голову системы ГЗУ. В настоящее время в СССР обратными системами ГЗУ оборудовано более 57% общего числа электростанций, сжигающих твердое топливо.

Химический состав золошлаков колеблется в значительных пре-

делах (мас. %): SiO_2 от 10 до 58, Al_2O_3 от 10 до 30, Fe_2O_3 от 2 до 20, CaO от 2 до 60, MgO от 0 до 10, SO_3 от 0 до 10, R_2O от 0 до 5. Кроме этого золошлаки содержат и микропримеси, в основном — тяжелые металлы.

Валовый химический анализ золошлаковых отходов каменных и бурых углей представлен в таблице 46 (на примере ТЭЦ-3, г. Новосибирска).

В каменноугольной золе содержится до 0,3% MnO , в буроугольной — до 0,7%. Свободный кварц в "свежих" отходах и золоотвалах содержится от 13 до 35%.

Удельная поверхность каменноугольной золы высокая — до $6 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная поверхность буроугольной золы — до $3 \text{ м}^2/\text{г}$ (по методу низкотемпературной десорбции аргона).

Таблица 46

Химический состав микросоставляющих золошлаковых
отходов /95, 96/

Месторождение проба	Содержание, мас. %								
	п.п.п.	SiO_2	Fe_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	CaO общ. своб.		MgO	SO_3	R_2O
Кузнецкий бассейн									
Зола*		52-59	6,8-7	23,7- 26,9	2,5- 13,5		I-I,5		1,8- 2,7
Зола	18,4	46,5	6,0	20,9	4,0	нет	1,5	0,6	1,9
Граншлак	2,8	57,1	2,2	26,4	4,1	нет	1,6	0,2	1,3
Канско-Ачинский бассейн									
Назаровское									
Зола	0,5	33,6	14,1	8,9	35,6	4,6	3,5	1,1	1,0
Граншлак	0,2	54,5	11,7	9,7	19,5	нет	2,0	0,2	2,3
Березовское									
Зола	1,9	11,0	13,5	9,1	54,0	14,0	4,9	5,9	0,9
Граншлак	0,3	28,7	16,0	7,8	35,0	нет	6,0	0,5	0,9
Ирша-Бородин- ское									
Зола	2,0	40,6	8,75	10,45	28,9	5,1	5,3	1,7	1,3

Таблица 46 (окончание)

Месторождение проба	Содержание, мас. %							
	п.п.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	CaO общ. своб.	MgO	SO ₃	R ₂ O
Золошлаковые отходы бурых углей								
Зола*		31-47	3-18	13	26-32	5		1,0
Зола	3,04	33,1	12,4	11,2	32,0	4,4	4,1	3,7 0,9
Граншлак	0,95	45,7	11,6	8,9	27,8	нет	3,9	0,1 0,8
Золошлаковая смесь из золо-отвала								
Участок 1	10-23	45-53	5-15	22-15	2-7,5	0,5-1,5	0,1-0,2	2,8-2,0
Участок 2	10-22	46-54	3,5-11,7	21,5-18	2,5-5,5	0,4-2,4	0,1-0,3	3,0-2,3

* Данные Новосибирской ТЭЦ-3 на бессульфатную прокаленную массу

Золошлаковые отходы ТЭЦ-3 города Новосибирска поступают на действующий золоотвал, размещенный между законсервированными участками 1 и 2. Данные по химическому составу и дисперсности "свежих" отходов, отходов из золоотвалов позволяют сравнить их и сделать вывод о воздействии золоотвалов на окружающую природу. В золоотвалах не происходит цементации фаз. Несвязанные золовые частицы при высыхании отложений становятся источником силикатной пыли. Данные по содержанию дисперсных частиц в пробах золошлаков из отвалов приведены в таблице 47.

Эти частицы содержат до 30% свободного кварца. Наиболее отрицательное воздействие на природу из макросоставляющих золошлаковых отходов будут оказывать силикатная пыль и щелочность водной фазы. ПДК (мг/м³) золи кузнецких углей ограничивается величиной 0,20-0,25, а для золи канско-ачинских углей она составляет 0,25-0,35 /97/.

Таблица 47

Содержание частиц стеклофазы размером 0,001-0,02 мм
(0,1-2 мкм)

Проба	Глобулы стекла, мас. %			Сумма %
	показатель светопреломл. N < 1,54, бесцветные	показатель светопреломл. N = 1,54, бесцветные	показатель светопреломл. N > 1,54, бурые	
Участок 1				
Зола	41,1	23,4	6,5	71,0
Золослак	32,9	22,0	2,2	57,1
Участок 2				
Зола	46,6	36,1	7,4	90,1
Золослак	29,5	25,6	4,0	59,1

Ниже приведены ПДК максимально разовых (м.р.) и среднесуточных (с.с.) некоторых пылей в воздухе (табл. 48) /1/.

Таблица 48

ПДК в СССР для некоторых вредных веществ в атмосфере
и их характеристики

Вредные вещества	ПДК, м.р.	мг/м ³ с.с.	Класс опас- ности	Время суще- ствования	Способ удаления
Пыль неорганическая, содержащая SiO_2 (%):					
> 70	0,15	0,05	3	от 1 года	Осаждение,
70-20	0,30	0,10	3	до 4 суток	вымывание
< 20	0,50	0,15	3		осадками
Угольная зола ТЭС с содержанием СаО 35-40%, не менее 97% состава частицы 3 мкм и менее					
	0,05	0,02	2	4 суток и более	Осаждение, вымывание осадками, образование туманов

Таким образом, золошлаковые отвалы при высыхании масс могут быть источником кварцевой пыли.

Золошлаковые отходы содержат и микроэлементы. Данные для зол, образующихся на ТЭЦ-3 города Новосибирска, приведены в таблице 49, для золошлаков назаровских углей - в таблице 50.

Из сравнения этих данных видно, что в золошлаковых отходах происходит значительная концентрация микроэлементов, а величина их в ряде случаев достигает или даже превосходит ПДК /10, II/. В отвальных золошлаковых массах концентрация отдельных микроэлементов также несколько повышается. Этот факт объясняется спецификой негативного влияния микроэлементов, которая связана со способностью их накапливаться в природной среде.

В таблице 51 приведены данные о частоте встречаемости микроэлементов в золошлаковых отходах углей КАБ. Они свидетельствуют о необходимости контроля наряду с макросоставляющими и содержания микроэлементов.

Радиационно-гигиеническая оценка золошлаковых масс в отвале ТЭЦ-3 была выполнена ПГО "Новосибирскгеология" в 1985 году. Активность радиоактивного вещества определяется числом спонтанных ядерных превращений в единицу времени. Одно ядерное превращение в секунду в системе СИ получило название беккерель (Бк). Согласно рекомендациям Ленинградского института радиационной гигиены строительные материалы в зависимости от величины эффективной концентрации естественных радионуклидов в них делятся на пять классов:

- I до 0,37 Бк/г
- II 0,37-0,74 Бк/г
- III 0,74-2,22 Бк/г
- IV 2,22-3,70 Бк/г
- V более 3,70 Бк/г

Материалы I класса применяются в строительстве или других областях народного хозяйства без ограничения.

Из 9 радиоактивных элементов, известных в природе, и 15 элементов, имеющих долгоживущие радиоактивные изотопы, основными источниками радиоактивного излучения являются торий (Th), уран (U) и продукты их распада, а также калий (K). Активность других элементов в $10^3 - 10^{17}$ ниже активности этих трех. Эффективная концентрация радиоактивных элементов (Сэф) рассчитывается по формуле

$$C_{эф} = C_{Th} A_{Th} 10^{-2} + 1,44 C_{Th} A_{Th} 10^{-2} + 0,079 C_K A_K 10^{-2} \quad (43)$$

Таблица 49

Микроэлементный состав золы кузнецких и бурых углей, сжигаемых на ТЭЦ-3

(данные Института катализа СО АН СССР, замеры 02.1989 г.)

(данные Зап.Сиб.РТИ по охране атмосферного воздуха, замеры 05.1984 г.)

Элемент	ПДК г/т /98/	Содержание в золе кузнецких углей, г/т		Содержание в золе канско-ачинских углей, г/т		Содержание в золошлаковых отвалах			
		I	2	I	2	участок I		участок 2	
						мас. %	г/т	мас. %	г/т
Mn	1500	4500	1500	3000	3500	0,1	1000	0,06	600
Ba		3000	800	6000	6000	0,1	1000	0,20	2000
Sr		700	500	2000	2000	0,06	600	0,09	900
Cr	100	150	70	90	50	0,02	200	0,02	200
Ni	100	200	60	200	250	0,006	60	0,008	80
Co	100	20	20	20	80	0,003	30	0,003	30
Pb	50; 20	100	50	70	100	0,005	50	0,009	90
Be	50	10	10	5	5	0,001	10	0,001	10
As	2		5		20	-	-	-	-
Zr		80		80		0,03	300	0,03	300
Cu						0,01	100	0,015	150
V						0,004	40	0,006	60
Li						0,004	40	0,005	50

Таблица 50

Концентрация микроэлементов в золах и шлаках углей КАБ
(на примере Назаровских углей), г/т; (данные НИИКАТЭКуголь)

Эле- менты	ЦК I	Сухая зола	Золошлаки отвальные	Эле- менты	ЦК IO	Сухая зола	Золошлаки отвальные
Pb	50	3-60	2-52	Be	50	0-3	0,2-10
Cu		50-60	15-90	Sr		400-600	300-3000
Zn		50-60	0-100	Zr		30-100	30-100
Co	100	40-80	10-80	B		100	40-150
V	100	40-80	10-80	Ge		0-3	0-40
Cr	100	50-80	10-100	Y		0	0-20
Ni	100	60-100	6-150	Sc		0-10	0-15
Ti		3000	500-8000	Li		0-10	0-10
Mn	1000	6000	800-8000	Nb		0	0
Ga		10-20	3-30	Hg	I	0	0
Mo		3-4	0,1-10	As	300	не изу- чались	
Sn		1-3	0-4	P		0	0
Ba		1000-2000	800-4000	S		0,3-2	не изу- чались

Таблица 51

Встречаемость микроэлементов в золошлаковых отходах
углей КАБ (данные НИИКАТЭКуголь)

Встречаемость элементов	Группа элементов	
	Сухая зола до реакции с водой	Золошлаки в отвале
Широко распространенные, 80-100%	Pb, Cu, Zn, Co, V, Ni, Ti, Mn, Ga, Mo, Sn, Ba, Sr, Zr	Pb, Cu, Zn, Co, V, Cr, Ni, Ti, Mn, Ga, Mo, Ba, Zr, Sr, B
Часто встречающиеся, 50-80%	-	Sn, Be
Ограниченно распростра- ненные, 20-50%	Be, Ge, Sc, Li, La	Ge, Y, Sc, Li
Редко встречающиеся	-	Yb, La
Не обнаружены, %	Y, Yb, Ag, Nb, W, Cd, Rb, Cs, Hf, Ta, Te, In, Bi	Ag, Bi, Nb, W, Ga, Rb, Cs, Hf, Ta, Te, Ti, In

где C_u , C_{Th} , C_K - содержание элементов в %

A_u , A_{Th} , A_K - радиоактивность естественных радионуклеидов, постоянная величина, равная соответственно для каждого элемента $12,21 \cdot 10^{-3}$; $4,07 \cdot 10^{-3}$; $4,07 \cdot 10^{-3}$.

С целью оценки радиационного фактора золошлаков в отвале ТЭЦ-3 Березовским ПГО по 4 пробам был выполнен рентгеноспектральный анализ с определением урана и тория (табл. 52). Радиоактивный калий не определяется; в расчете использовано его содержание по данным химического анализа.

Как следует из полученных данных, радиационный фон золошлаковых масс в отвалах ТЭЦ-3 Новосибирска значительно ниже предельного значения для I класса. Золошлаки могут широко использоваться в строительстве и для других нужд, поскольку изменения радиационного фактора происходить не будет. Однако следует помнить, что золошлаковые отходы ТЭЦ-2 и ТЭЦ-3 с помощью воды по системе гидрозолоудаления (ГЗУ) поступают на золоотвал, а скапливающиеся твердые отходы после дренажа воды в бассейн осветленной воды представляют несвязанные пылящие массы. Отрицательное воздействие на организм оказывает высокодисперсная силикатная пыль, содержащая до 30% свободного SiO_2 . Наряду с кварцем эта пыль может содержать и потенциально токсичные микроэлементы (бериллий, ванадий, кобальт, марганец, никель, свинец, хром), концентрации которых приближаются к предельно допустимым, а в отдельных случаях и превосходят ПДК (табл. 49).

В настоящее время разработано много способов и имеется обширная научная литература о рекомендациями использования золошлаков в строительстве /95, 96/, сельском хозяйстве /94/, химической промышленности, металлургии и других отраслях народного хозяйства. Для широкой утилизации золошлаков система ГЗУ непригодна. При контакте с водой теряются ценные свойства гидравлически активных зол. В системе ГЗУ, наряду со смешением зол и шлаков, происходит их загрязнение отходами водоочистки, техническими стоками от промывки оборудования, эксплуатационным мусором (раздел 3.2). Частицы зол и шлака в зависимости от размеров и плотности осаждаются на значительных расстояниях от места ввода пульты на золоотвал. Свойства, фазовый и гранулометрический состав золошла-

ков различны в зависимости от места разработки золоотвалов. Это одна из причин, определяющих трудности использования золошлаковых отходов из золоотвалов. Упразднение золоотвалов может быть осуществлено только в случае полной утилизации золошлаков. Вопрос менее сложен, если на электростанциях предусмотрен сухой золоотбор и утилизация шлаков.

Таблица 52

Определение величины эффективной концентрации радиоактивных элементов в золошлаковых отвалах ТЭЦ-3 Новосибирска

№ участка	№ пробы	Интервал отбора пробы, м	Длина интервала отбора пробы, м	Содержание, %			Сэф, Бк/г
				$n \cdot 10^{-4}$		K ₂ O	
				U	Th		
1	61/I	1,0-4,9	3,9	3	24	1,89	0,044
	104/I	0,2-4,2	4,0	6	18	1,83	0,043
2	49/I	0,4-4,3	3,9	10	12	1,76	0,041
	169	0,1-4,5	4,4	7	20	1,69	0,040

На ТЭС существуют пневмогидравлические системы золоудаления /99/. В этой системе для сброса золы из бункеров золоуловителей и транспортировки ее в пределах золного помещения применяются наклонные аэрожелоба. Из концевой аэрожелоба зола отгружается потребителю. Масштабы возможного использования золы сухого отбора более широкие и определяются ее составом, свойствами и потребностью в ней. Золы всех составов пригодны для производства строительных материалов (добавки в шихту глиняного кирпича, производство аглопорита, компонент сырьевой шихты при производстве цемента), а также могут употребляться как готовый строительный материал или продукт. Золы кислого состава применяются вместо песка. Кальцийсодержащие золы прибалтийских сланцев, торфа гидравлически активны и могут использоваться в сочетании с цементом, гипсом, известью для производства смешанных вяжущих материалов. Золы, содержащие оксид кальция в пределах от 30 до 45%, при введении химических добавок или без них являются золными вяжущими материалами и могут широко использоваться в этом направлении /95/.

В СССР кислые почвы исключаются сотней миллионов гектаров,

в РСФСР - более 50 млн.га. Известкование необходимо ежегодно производить на 10-12 млн.га (один раз в 4-5 лет), а ежегодная потребность в извести для сельского хозяйства составляет 60 млн.т. Кальцийсодержащие золы уноса канско-ачинских бурых углей могут использоваться для известкования кислых почв. Такое применение находят кальцийсодержащие золы в Эстонии. По имеющимся данным известкование кислых почв, площадь которых в этой республике достигает 40% всех пахотных земель, повышает урожай ячменя на 5,2 ц/га, ржи на 1,6 ц/га, овса на 2,6 ц/га. На один гектар вносится 10 т. золы, расходы по известкованию почв золой окупаются в среднем за 2 года.

В мировой практике известкования почв топливными золами расход золы на гектар зависит от содержания СаО в золах, от качества почв, от способов внесения. В Индии зола бурых углей вносится в количестве 5-10 т/га. Такие же количества до 1970 года применялись и в ЧССР. Но с 1987 года в ЧССР рекомендуется внесение 60-150 т/га и предполагается повышение их до 500 т/га. В США для рекультивации отвалов и бросовых земель рекомендуется дробное внесение 2000 т золы на гектар. В Польше доза внесения золы не превышает 3-7 т/га.

Сотрудники Института геохимии СО АН СССР рассчитали, что возможный эффект от использования золы в сельском хозяйстве Иркутской области может составить 35 млн.руб./год (средняя цена извести 10 руб./т и средняя доза ее внесения 6т/га).

Проблема транспорта золошлаковых отходов и их утилизации на КАТЭК однозначно не решена. Комбинированные варианты с частичной выдачей сухой золы потребителю и частичной транспортировкой на золоотвал, грануляция или переплавка всей золы не решают радикально экологические проблемы. Утилизация шлаков в случае их раздельного складирования от золы не представляет особых технических и экологических затруднений. Таким образом, превращение ТЭС, сжигающих органическое топливо, в безотходное относительно очажных остатков предприятие существенно уменьшит вредное воздействие ТЭС на почвы и водную среду.

3.2. Влияние ТЭС на гидросферу и способы уменьшения вредного воздействия

Производство тепла и электричества в результате сжигания твердых топлив является водоемким процессом как в СССР, так и за рубежом. В 1980 году потребление воды на ТЭС СССР составило около $200 \text{ км}^3/\text{год}$ или третью часть водопотребления всех отраслей народного хозяйства /100/. Удельное водопотребление для каждой ТЭС существенно отличается и зависит от типа системы технического водоснабжения (СТВС). В таблице 53 приведены данные по среднему удельному водопотреблению в зависимости от типа СТВС /101, 102/.

Образующиеся на ТЭС сточные воды разнообразны по количественному и качественному составу. В таблице 54 приводится классификация стоков по специфике их образования.

Таблица 53
Удельное водопотребление на ТЭС (нормы и реальность)

Объект	Удельное водопотребление, $\text{м}^3/\text{МВт} \cdot \text{ч.}$		
	Прямоточная СТВС	Оборотная СТВС (ТЭС)	Комбинация
Нормы стран СЭВ /40/	172	5,5	71,8*
Нормы США /41/	-	-	35,0

* Получены расчетным путем для СССР, исходя из структуры систем водопользованием на ТЭС.

Основная масса воды на ТЭС используется на охлаждение конденсаторов паровых турбин. Поэтому в энергетике количество воды, потребляемой на эти нужды, принимается за 100%. Все остальные потребности в воде не превышают 7%. Абсолютное количество используемой на станциях воды различно и зависит от типа ТЭС, мощности характера используемого топлива, состава исходной воды, способа ее подготовки и других факторов.

Стоки всех ТЭС содержат вредные вещества органического и минерального происхождения, многие из них обладают токсичностью. Поэтому они нуждаются в механической, физико-химической и биоло-

гической очистке. При выборе метода очистки сточных вод от определенной примеси важно знать, в каком виде примесь будет выделена, как ее можно утилизировать или обезвредить.

Все методы очистки сточных вод подразделяются на четыре группы /40/:

1. Методы непосредственного выделения примесей.
2. Выделение примесей с изменением фазового состава воды или примеси.
3. Превращение примесей.
4. Биохимические методы.

Применение методов первой и второй групп приводит к выделению примесей из воды без изменения их химического состава. Это возможно, когда вода и примесь находятся в разных фазовых состояниях (методы первой группы) или в одной фазе (например, образуя истинный раствор). В этом случае необходимо примесь превратить в самостоятельную фазу (методом второй группы).

На ТЭС наибольшее практическое значение при очистке стоков имеют методы первой группы (отстаивание, флотация, фильтрование).

Из методов второй группы наиболее часто применяются коагуляция и сорбция, в том числе и ионный обмен. В третьей группе наиболее употребительные методы осаждения: известкование, процессы разложения и окисления веществ.

Систематизация качественного состава стоков ТЭС, сбрасываемых в водоемы, позволяет оценить их как воды, содержащие вредные органические и неорганические соединения, химические элементы.

Согласно основ водного законодательства СССР, правил охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами (№ 1166-74) и в соответствии с /104-107/, сброс стоков в природные объекты должен контролироваться. Не разрешается сбрасывать вредные примеси в стоках с концентрациями, превышающими ПДК для природных вод. Гидрохимические характеристики (температура, pH, минеральный состав, взвешенные и органические вещества) не должны превышать определенных значений, соответствующих характеристикам реки или водоема, в который производится данный сброс (табл. 55).

Оба вида ПДК (табл. 55) подразделяются по показателям вредности на общесанитарные и токсикологические. Первые используются для общей оценки качества воды, забираемой только для техниче-

Таблица 54

Расход воды на прямоточной СТЭС и характер загрязнения стоков

Цель потребления воды /3,5,40,103/	По /1, 103/	
	% от водо- потребления	Характер загрязнения стоков
1. Охлаждение конденсаторов паровых турбин	100	тепловой
2. Охлаждение воздуха газотурбогенераторов и электродвигателей	2-4	тепловое
3. Охлаждение масла и турбоагрегатов, питающих насосы и вспомогательные механизмы	1,5-3,3	тепловое, нефтепродукты
4. Гидрозолоудаление	0,1-0,4	взвеси, фториды, мыльлк, ванадий, тяжелые металлы и др. канцерогенные в-ва, фенолы, реже ртуть и германий
5. Обмывка наружных поверхностей парогенераторов и водогрейных котлов	*	взвеси, серная кислота, сульфаты тяжелых металлов (железа, ванадия, никеля и др.)
6. Химическая промывка теплового оборудования и его консервация	*	кислоты (органические и неорганические), моющие средства (ПАВ), тиомочевина, гидразин, нитриты, аммиак
7. Химочистка вод, поступающих на питание котлов и образование пара		соли кальция, магния, натрия

* Работы проводятся эпизодически 1-2 раза в год.

ких нужд. Для водных объектов рыбохозяйственного назначения эти же ПДК применяются там, где отсутствуют ценные породы рыб, где нет основной кормовой базы и условий нереста рыб. Токсикологические ПДК жестче, они могут быть значительно ниже, чем общесанитарные.

Таблица 55

Предельно допустимые концентрации* ряда вредных веществ в воде пресных водоемов, мг/л

Примеси	Вид водопользования	
	Санитарно-бытовой	Рыбохозяйственный
Аммиак	2,0	0,05
Сульфаты	500	100
Хлориды	350	300
Нитриты	1,0	0,02
Нитраты	10 (по азоту)	0,5 (по нитрату аммиака)
Медь	0,1	0,001
Железо	0,5	0,05 ^{***}
Ртуть	0,0005	отсутствует
Свинец	0,03	0,01
Цинк	1,0	0,01
Нефтепродукты	0,3	0,05
Фенолы	0,001	0,001
БПК полный	3 при +20°C	

* Для рыбохозяйственных водоемов приведены токсикологические ПДК, для санитарно-бытовых - общесанитарные, за исключением ПДК нитритов, нитратов, ртути, свинца.

*** Для морской воды

В стоках на ТЭС должны контролироваться отдельно составляющие органических загрязнений - легко- и трудноокисляемая органика, дифференцируемая по ХПК и БПК /3/; из суммы солей необходимо контролировать также отдельно сульфаты, хлориды, азотсодержащие соединения, ионы металлов, фторсоединения.

3.2.1. Виды загрязнений гидросферы

Тепловое загрязнение. Этот вид влияния на водоемы и водотоки в последние 20-30 лет стал сильно возрастать за счет строительства крупных по мощности тепловых и атомных станций. У энергетиков существует представление, что используемая станциями для охлаждения вода никаких изменений не претерпевает /3, 5/. Однако установлено, что вода при прохождении через агрегаты ТЭС под действием высоких температур изменяет свой солевой, газовый и биологический состав /108/. Поступление этих вод в рыбохозяйственные водоемы вызывает в них существенные изменения гидротермического, гидрохимического и биологического режимов /109-112/. Повышение температуры в водоеме оказывает на его газовый режим и баланс органического вещества. Зимой это влияние усиливается. Сохранение открытых участков способствует аэрации и насыщению воды кислородом, что предотвращает зимние заморные явления. Под влиянием нагрева усиливаются физико-химические и биологические процессы очищения воды от первичного загрязнения, активизируется развитие микроорганизмов, фитопланктона, возрастает фотосинтез и минерализация органического вещества. В то же время отмирание и накопление новообразующегося органического вещества (водорослей, микроорганизмов) приводит к усилению вторичного (биологического) загрязнения и, как следствие, к ухудшению кислородного режима, особенно в придонных горизонтах /110/. При сильном прогреве (более 5-6°) наблюдается перестройка гидробиоценозов: вытесняются холодолюбивые формы организмов, снижается продуктивность флоры и фауны, особенно протококковых диатомовых водорослей, усиливается цветение воды, сокращается видовой состав зоопланктона, зообентоса. Как следствие — снижается интенсивность питания и замедляется рост рыб, изменяется их видовой состав (увеличивается численность малоценных рыб). Отрицательное влияние теплых вод сказывается на усилении трофности водоемов, которая возрастает при продолжительности срока эксплуатации водоема /108, 110/. При превышении порогов температур, (например, с 25°C до 35°C) возникает гибель водных организмов.

В Советском Союзе "Правилами охраны поверхностных вод от загрязнений сточными водами" предусмотрено в целях предотвращения последствий теплового загрязнения водоемов промышленными

предприятиями (и ТЭС в том числе) не допускать повышения температуры воды в водном объекте более чем на 5°C по сравнению с естественной температурой водоема, а также общего повышения температуры выше 20°C летом и 5°C зимой /107/. В большинстве европейских стран допускается подогрев воды сверх ее естественной температуры летом не более чем на 3° , зимой – на 5°C /III–III3/. В США допускаемый подогрев воды для озер составляет $+1,5^{\circ}$, а для устьевых участков рек и прибрежных океанических вод $+0,8^{\circ}\text{C}$ в течение трех летних месяцев и $+2,2^{\circ}\text{C}$ – в остальное время года /II4/.

pH. Одним из показателей химических свойств воды (в том числе и стоков) является концентрация водородных ионов (pH), которая определяет щелочной (более 8) или кислый (менее 6,5) характер вод. Влияние pH на водные организмы очень велико: при pH ниже 5 и выше 9 затруднено дыхание рыб, обмен веществ в их организме, прием пищи, наблюдается изменение состава крови. Вода с pH ниже 3,0–3,6 и выше 10 отрицательно сказывается на икре, личинках и молоди рыб /II5, II6/. При $\text{pH} < 3$ наступает гибель наиболее устойчивых к изменению кислотности среды – простейших и ракообразных /II7/. При наличии в воде железа или марганца нижняя граница отрицательного влияния pH повышается. Оптимальными для условий жизнедеятельности является pH в пределах 6,5–8,4.

Государственный стандарт для pH воды водоемов в СССР оставляет интервал в 6,5–8,5 /107/, в США – 6,0–9,0 /II8/. pH имеет также большое значение при использовании воды в котлах электростанций, и в зависимости от их мощности концентрация водородных ионов этой воды должна быть не менее 8,0 и не более 9,6.

Органические вещества. В стоках ТЭС кроме нефтепродуктов содержатся и другие виды органики, от общего количества которых зависит потребление кислорода из воды на их химическое и биохимическое окисление. Интенсивность этих процессов характеризует степень загрязнения вод органикой и способность водного объекта к ее переработке. Однако большое количество органики может в процессе ее окисления привести к дефициту кислорода в воде, который сопровождается гибелью водных организмов (замор). Естественное содержание кислорода в воде различно для разных водоемов и к тому же зависит от температуры воды, времени года и суток. Природные чистые воды имеют невысокие БПК: обычно БПК не превышает 0,5–

2,0 мг/л, более высокие показатели свидетельствуют о загрязнении вод органикой. Стоки ТЭС от химической промывки оборудования до очистки могут иметь БПК от 200 до 1200 мг O_2 /л и ХПК - от 400 до 1700 мг O_2 /л в зависимости от применяемых методов химической очистки технологического оборудования.

Для водоемов хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного назначения в СССР полное потребление кислорода на биохимическое окисление при температуре 20°C не должно превышать 3 мг O_2 /л (табл. 55) /107/.

Нефтепродукты относятся к числу органических трудноокисляемых соединений и содержатся в стоках практически всех видов промышленности. Это преимущественно мазут, различного типа машинные масла, применяемые для смазки агрегатов и другой техники. Они плохо растворимы в воде, и самоочищение водоемов от них происходит крайне медленно. В водоемах примерно 40% нефтепродуктов оседает на дно, 40% - остается в воде в виде эмульсии и 20% - на поверхности в виде пленки. Нефтяная пленка толщиной в 0,5 мм на поверхности водоема затрудняет его аэрацию и поступление кислорода в воду, что чревато заморными явлениями и массовой гибелью рыб.

Бактериальное окисление нефтепродуктов на дне водоема происходит примерно раз в десять медленнее, чем на поверхности, и поэтому на дне возможно образование донных нефтяных отложений /119/. В сточных водах, как и в воде водоемов, присутствие нефтепродуктов тормозит процесс биохимического окисления /120/. Питьевая вода на нефтепродукты ни в СССР, ни за рубежом не нормируется. Однако известно, что пороговой по вкусу является их концентрация в 0,1 мг/л /108/, а пороговой по запаху концентрацией - в $5 \cdot 10^{-5}$ - 0,1 мг/л в зависимости от типа нефтепродуктов (бензин, керосин, дизельное топливо, мазут).

В воде, содержащей 0,5 мг/л нефтепродуктов, мясо рыбы приобретает специфический привкус через 1 сутки, а 0,1 мг/л - через 10 суток /108/. Для водоемов рыбохозяйственного назначения в СССР установлена ПДК для нефтепродуктов в растворенном и эмульгированном состоянии, равная 0,05 мг/л (табл. 55). Для сточных вод, направляемых на биологическую очистку, ПДК нефтепродуктов составляет 25 мг/л /121/. Загрязнение вод нефтепродуктами сопровождается

ся их загрязнением полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) и наиболее канцерогенными из них — бенз(а)пиреном (БП) /122/. Так, например, лодочный мотор в продуктах сжигания топлива сбрасывает в воду 500 мкг/ч БП, а для того, чтобы вызвать раковую опухоль у мыши, достаточно ей ввести 25 мкг БП /123/. Изучение содержания БП в донных отложениях и водных организмах реки, в частности, рыбе, показало, что он обладает кумулятивным свойством и накапливается для больших концентраций. Так, в рыбе в (3-20) 10^3 раз БП больше, чем в окружающей воде. При отмирании водных организмов ПАУ переходит в донные отложения, а из них опять в воду. Таким образом, в водной среде, загрязненной БП, происходит его кругооборот накопления /122/.

Металлы и их соединения в воде характеризуются мутагенным, тератогенным и канцерогенным свойствами, многие из них обладают токсичностью /123-126/. Канцерогенное действие на человека оказывает мышьяк, селен, цинк, хром, свинец, ртуть, содержащиеся в воде /127/. Тератогенное действие (уродства при рождении детей) свойственно кадмию, свинцу, литию, галлию /128/. К соединениям металлов, способным вызывать мутации во втором и последующих поколениях, относится сульфид цинка /127/. Многие металлы, даже в очень малых концентрациях, оказывают вредное влияние на рыб и их кормовые ресурсы /129/. Способность металлов к кумуляции в тканях рыб создает угрозу отравления людей через рыбные продукты /130/. Разнообразные соединения металлов, поступающих в природные воды со стоками, оказывают и комбинированные действия на организм человека, теплокровных животных, гидробиоценозы, худшим из которых является синергизм (эффект отрицательного воздействия больше от суммы, чем действие каждой отдельной примеси), например, кадмий в сочетании с цинком и цианидами усиливает их действие /130/. Ядовитые металлы в водоемах губительно действуют на микрофлору и тормозят процессы самоочищения.

В таблице 56 приводятся сведения о допустимых и оказывающих токсичное действие концентрациях некоторых металлов в водных объектах нашей страны и за рубежом.

Таблица 56

Нормы ПДК и характеристики токсичности некоторых металлов, мг/л

Металлы	ПДК в СССР		ПДК за рубежом	Токсическое действие на водные организмы		Особые свойства
	в питьевой воде /131/	водоемы рыбохоз. /107,132/		мг/л	характер	
Мышьяк	0,05	0,05	0,05 /123/	0,1	ЛД молоди рыб /135/	кумуляция /137/, мутагенность /138/, канцерогенность /127/
Ванадий	не уст.	хоз.быт. (0,1)	(0,1) /133/	6	ЛД окуня /136/	снижает количество холестерина в крови /136/
Никель	не норм.	0,01	0,8 /134/	1,9	ЛД лавный /139/	малотоксичен, но снижает фотосинтез /140/, способность к воспроизводству /141/
Цинк	5	0,01	0,8 /134/	0,01-0,04	ЛД форели и ее икры /142/	кумуляция, токсичен для водных организмов в основном для фито- и зоопланктона /143/
Алюминий	не уст.	не уст.	0,05 /124/	0,5	(хлорид) - ЛД карася, вьюна, меченосца /144/	малотоксичен, его соединения токсичны: нитрат, хлорид тормозят окисление органики до 50% /145/

Примечание: зарубежные данные приведены для водоемов рыбохозяйственного значения, в скобках - хозяйственного назначения.

3.2.2. Методы очистки сточных вод ТЭС от загрязнений

Для очистки стоков от нефтепродуктов применяют методы отстаивания, флотации и фильтрации. Специальные сооружения для такой очистки имеются на многих ТЭС, но на большинстве электростанций внутрицеховая и внутриплощадная канализация остаются совмещенными. Поэтому все потоки поступают в промышленно-дождевую канализацию и без очистки сбрасываются в водоемы.

Для очистки нефтесодержащих стоков ВТИ и АТЭП приняли временную схему очистки, включающую два приемных резервуара – усреднителя, две двухсекционные нефтеловушки, флотационную и двухступенчатую фильтровальную установки /1/. Остаточное содержание нефтепродуктов в сточной воде обычно находится в пределах 0,5–2 мг/л (табл. 57). Стоимость очистных сооружений производительностью 400 м³/ч около 1 млн. руб.

Таблица 57

Эффективность различных методов очистки вод от нефтепродуктов

Метод очистки	Концентрация нфт., мг/л	
	до очистки	после очистки
Биохимическая	10–100	2–10
Озонирование	20–80	2–4
Нефтеловушки	5–100	3,5–45
Напорная флотация	3–100	2–25
Коагуляция сернокислым алюминием	2–100	1,5–20
Фильтрация через дробленый антрацит	3–20	1–3
Фильтрация через активированный уголь БАУ–20 или ДАК	2–20	0,5–2,0

Современное решение проблемы охраны водоемов от нефтепродуктов в энергетике осуществляется включением стоков, содержащих эту примесь, в водооборотную систему для технических нужд ТЭС. Оказалось, что вода, прошедшая возможную очистку от нефтепродуктов, вполне успешно используется для охлаждения конденсаторов турбин. Стендовые, а затем и практические испытания установили отсутствие влияния этих вод на процессы теплопередачи. Установле-

но, что экономическая работа конденсаторных установок может быть обеспечена даже при концентрации масла в охлаждающей воде до 30 мг/л /146/.

На пылеугольных ТЭС целесообразно использование стоков, содержащих нефтепродукты, для смыва золы в ГЗУ, а при наличии мокрых золоулавливающих аппаратов - для их орошения, так как высокодисперсные золовые частицы сорбируют нефтепродукты из воды /147/. При этом установлено /148/, что десорбция их с золовых частичек при длительном отстаивании пульпы практически отсутствует. Современные проекты ТЭС предусматривают использование таких сточных вод в системах ГЗУ /3/.

На ТЭС, сжигающих твердое топливо, удаление золошлаковых отходов осуществляется обычно гидравлическим способом, требующим больших затрат воды. Например, ТЭС мощностью 2400 МВт, работающая на экибастузских углях, сжигает до 2500 т/ч топлива. При этом образуется до 1000 т/ч золы и шлака. Для эвакуации со станции этого количества золошлаков требуется не менее 50000 м³/ч воды /3/. Отсюда не сложно подсчитать, что при производстве энергии в 1 МВт/ч только на гидрозолоудаление требуется 20 м³/МВт ч воды. Решением проблемы в СССР и за рубежом стало создание оборотной системы ГЗУ, в которой осветленная и очищенная от взвешенных частиц вода направляется по обратному трубопроводу на ТЭС для тех же целей. Особую трудность при очистке этих стоков вызывает выведение из них хрома, мышьяка, фтора, получение их нерастворимых или труднорастворимых соединений. Как показали эксперименты на ряде ТЭС СССР, зола содержит необходимые сорбенты - алюмосиликаты, являющиеся неорганическими ионообменными материалами, способные сорбировать ионы многих металлов. В таблице 58 приводятся результаты сорбции примесей золой в зависимости от дозы сорбента в растворе /40/. Эти данные показывают, что при определенной коррекции сточной воды (соотношение дозы золы и pH) возможно достаточное глубокое удаление токсикантов из стоков системы ГЗУ без строительства специальных очистных сооружений. В оборотных системах ГЗУ практикуется устройство индивидуального бассейна для осветления воды, который играет двойную роль: является буфером, компенсирующим неравномерность естественных потерь воды в системе, и предотвращает пересыщение осветленной воды со-

Таблица 58

Содержание примесей в воде в зависимости от дозы сорбента /40/

Доза зола, г/кг	Содержание примесей в воде									
	медь		цинк		никель		мышьяк		нефтепродукты	
	pH	мг/кг	pH	мг/кг	pH	мг/кг	pH	мг/кг	pH	мг/кг
0	6,6	2,0	7,5	2,0	6,9	2,04	8,2	1,1	7,9	50,0
5	10,3	0,003	8,0	0,02	7,9	не обн.	10,4	0,44	9,1	5,5
10	10,8	0,005	8,1	0,02	9,2	не обн.	11,0	0,20	9,8	5,0
15	10,9	0,004	8,9	0,02	9,2	не обн.	11,2	0,20	10,5	5,0

лями (в первую очередь – сульфатами) за счет выдержки ее в течение 200–300 ч. Пересыщение воды минеральными солями ведет к образованию отложений на стенках трубопроводов и насосов. Эта причина даже при оборотной системе ГЗУ требует постоянного сброса из системы в водоем 30–40% общего расхода воды, что для природоохранения не может являться удовлетворительным /3/. Из системы ГЗУ происходят потери воды (смачивание осевшей золы, испарение, поглощение грунтом) и поступления пресной воды (главным образом за счет атмосферных осадков). В связи с этим в системах ГЗУ необходим контроль за обеспечением баланса между поступлением и потерями. Отсутствие сбалансированности создает необходимость сброса части воды из системы ГЗУ в водный объект.

Необходимость создания оборотных систем ГЗУ обусловлена также тем, что ее воды содержат повышенную концентрацию фторидов, мышьяка, ванадия, реже – ртути и германия (канско-ачинские, донецкие угли), обладающие вредными свойствами. Воды ГЗУ также часто содержат канцерогенные органические соединения и фенолы /3, 40, 149/. Очистка стоков от химической промывки всех видов технологического оборудования происходит в три этапа:

- сброс всех отработавших растворов и обмывочных вод в усреднитель;

- выведение из полученного осредненного раствора токсических веществ неорганического характера (соли металлов, фторсоединения, гидразин, мышьяк) с последующей утилизацией полученного осадка;

- разрушение органических соединений и очистка от аммонийных солей, нитритов, сульфидов. Средний состав стоков в усреднителе приводится в таблице 59 /3, 40/.

Выведение неорганических токсических веществ из стоков производится в баках-нейтрализаторах (объем каждого 500 м³) при помощи обработки воды известью и другими реагентами при соответствующем подобранном значении pH. Например, осаждение меди и цинка из комплексонатного раствора возможно при помощи сульфита натрия. Но если на выпадение в осадок меди не влияет pH раствора, то для цинка такое выпадение возможно только при pH 2,5. Технология очистки стоков от фтора заключается в обработке их известью и сернистым глиноземом.

Состав примесей сточных вод от химических промывок
оборудования на ТЭС

	Концентрация в мг/л при разных методах промывки				
	1	2	3	4	5
Хлориды	2000	—	—	—	—
Сульфаты	—	300	300	300	300
Железо	300	250	230	300	230
Медь	50	30	—	—	—
Цинк	50	30	—	—	—
Фтор	250	200	—	—	—
ОП-7, ОП-10	40	40	40	—	40
Каптакс	—	5	5	—	5
Формальдегид	200	—	—	—	—
Ионы аммония	300	300	150	150	150
Нитриты	270	270	—	—	—
Гидразин	—	—	25	30	25
Минеральные вещества	2500	1500	1800	2000	1700
Органические в-ва:					
по БПК	400	800	1700	—	1400
по ХПК	200	200	1200	—	1100

Примечание: метод 1 — солянокислый; 2 — комплексный; 3 — адипиново-кислотный; 4 — гидразинно-кислотный; 5 — ди-карбокислотный.

Осаждение двухвалентного железа из растворов промывки соляной, адипиновой, фталевой кислотой достигается при доведении pH раствора до 10,5–11,0; если же в этих стоках содержится трилон (пусковые химические промывки), то уже необходимо провести его окисление до трехвалентной формы и добавить щелочь до pH = 11,5–12,0.

Процесс нейтрализации и осаждения шлама имеет 7–8-часовой цикл. Осевший шлам подается в шламоотвал. Осветленная вода имеет высокие значения pH и содержит органику. После доведения pH воды до 7,5–8,5 эти стоки поступают на биохимическую очистку.

Очистка от органических соединений, аммонийных солей, сульфидов, нитритов, общей для которых является способность к окислению до безвредных продуктов (углекислота, нитраты, сульфаты, фосфаты) за счет поглощения из воды растворенного кислорода, производится различными методами. Наиболее надежной и эффективной является биологическая очистка. В СССР узаконена целесообразность очистки этих стоков совместно с бытовыми водами на районных и городских очистных сооружениях, которая ограничена санитарными нормами на условия приема этих стоков в общегородской коллектор. Бытовые стоки в данном случае выступают как источник биогенных элементов, необходимых для существования и функционирования микрофлоры. Препятствием к широкому применению этого метода в СССР является отсутствие в некоторых населенных пунктах сооружений биологической очистки стоков /3/.

Для окисления органики применяется также аэрация (окисление кислородом воздуха), которая малоэффективна. Озонирование или хлорирование более эффективно, однако технически неприемлемо, поскольку связано с дороговизной установок и огромным расходом дорогих реагентов (на разрушение 5 т фталевой кислоты необходимо 60 т жидкого хлора) /3, 5/.

Стоки от химводоочистки, образующиеся при работе водоподготовительных установок и конденсатоочисток (ВПУ) имеют отклонения в показателе водородных ионов (рН), выходящие за пределы оптимальных для природных вод (6,5-8,5), содержат большое количество грубодисперсных примесей и солей. Например, на ТЭЦ мощностью 2400 МВт суммарная производительность химводоочистки составляет 2000 т/час. В результате этого процесса сбрасывается со сточными водами 2,0-2,5 т/час различных солей.

Сточная вода предочисток отводится обычно в систему гидрозолоудаления или (при рН = 9) -- на нейтрализацию кислых стоков ВПУ, либо на пламоотвал для отстаивания с возвратом осветленной воды для повторного использования при промывке механических фильтров.

Воды ионообменной части ВПУ насыщены солями, состав которых складывается из концентрата природных "собственных" солей, извлеченных из воды в процессе очистки на ВПУ и предназначенной для нагрева и парообразования, "дополнительных" солей, входящих

в состав реагентов, используемых в технологии очистки.

Современные исследования показывают, что выделяются три основных уровня экологической защиты гидросферы от солевых загрязнений /150/.

Первый уровень — защита водоемов от локальных залповых солевых нагрузок. Этот уровень защиты реализуется разбавлением и рассредоточением сточных вод, хотя общее количество сбрасываемых солей в итоге остается без изменений. Для большинства водоемов защита по этому уровню может оказаться достаточной, так как ПДК по хлоридам и сульфатам весьма велики (табл. 55). Эта же задача решается при использовании минерализованных стоков для смыва золы и шлака и транспортировке их по системе ГЗУ на золоотвалы. Эффективность этого мероприятия будет высокой при эксплуатации системы ГЗУ по оборотному циклу. В этом случае экологические проблемы могут решаться без затрат на переработку и утилизацию сточных вод. К этому же уровню защиты следует отнести возможность передачи в теплосеть не только собственных, но и в некоторых схемах водоподготовки дополнительных солей, а также рассеивание солей с брызгоуносом бессточных градирен /1/.

Второй уровень защиты водоемов, который заключается в максимальном ограничении сброса дополнительных солей, осуществляется совершенствованием технологии водоприготовления и внедрением технологических процессов с минимальным расходом реагентов. Это достигается использованием установок ионного обмена, электродиализа, обратного осмоса, термических методов на аппаратах, использующих воду ухудшенного качества. На этом уровне предусматривается возможность восстановления и повторного использования реагентов в схемах известкования, натрий- и водородкатионирования. В этих схемах предотвращается сброс не только дополнительных солей, но и осаждаемой части собственных солей, содержащихся в воде.

Третий уровень экологической защиты предусматривает полное прекращение сброса минеральных солей (включая и собственные) в водоемы. Этот уровень рекомендуется в практике в строго регламентированных случаях после осуществления всех мероприятий второго уровня. Технология эта, основанная на выпаривании сточных вод до образования насыщенных концентратов или сухого остатка, дорогая

(35-50 тыс.руб. на одну установку производительностью I м³/час). Широкое применение этого способа тормозится и сложностью утилизации концентратов и сухих солей.

За последние два десятилетия в энергетике нашей страны проведена значительная работа по сокращению водопотребления за счет внедрения оборотных систем водопользования и улучшения качественного состава стоков. Реализация полностью бессточных ТЭС связана с решением ряда сложных технических, организационных и экономических проблем. Создание ТЭС, не загрязняющих природные водоемы, возможно двумя путями: глубокой очисткой всех стоков до предельно допустимых концентраций или организацией систем повторного использования стоков. Первый путь малоперспективен, поскольку требования к качеству стоков и в СССР и за рубежом постоянно повышаются. Так, более 10 лет назад очистка стоков от нефтепродуктов до концентрации 0,3 мг/л считалась достаточной, затем эта норма была снижена до 0,1 мг/л, а современные правила охраны вод от стоков требуют доведения концентраций нефтепродуктов в них до 0,05 мг/л.

Более перспективным является создание оборотных систем с многократным использованием воды. При этом глубокой очистки стоков уже не требуется, достаточно довести их качество до уровня, приемлемого для осуществления технологических процессов. Этот путь одновременно дает существенное сокращение водопотребления, но требует пристального контроля за качеством той части стоков, которая сбрасывается в водоемы.

1. Экологические проблемы энергетики / Кошелев В.А., Ташикина Г.В., Чебаненко Б.Б. и др. - Новосибирск: Наука, 1989. - 322 с.
2. Потапов О.П., Кропп А.Д. Батарейные циклоны. - М.: Энергия, 1977.
3. Энергетика и охрана окружающей среды // Под ред. Залогина Н.Г., Кроппа Л.И., Кострикина Ю.М. - М.: Энергия, 1979. - 352 с.
4. Рихтер Л.А., Волков Э.П., Покровский В.Н. Охрана водного и воздушного бассейнов от выбросов ТЭС. - М.: Энергоиздат, 1981. - 296 с.
5. Скалкин Ф.В., Канаев А.А., Кош И.З. Энергетика и охрана окружающей среды. - Л.: Энергоиздат, 1981. - 280 с.
6. Технический прогресс энергетики СССР / Троицкий А.А., Горлин В.И., Моисеев Г.И. и др. - М.: Энергоатомиздат, 1983. - 224 с.
7. Ужов В.Н. Очистка промышленных газов электрофильтрами. - М.: Химия, 1967. - 344 с.
8. Яновский Л.П., Кропп Л.И., Кригмонт Г.В. Снижение загрязнения атмосферы частицами золы, выбрасываемыми ТЭС. - М.: Информэнерго, 1976.
9. Данилова С.Т. Техничко-экономическая оценка способов очистки газов ТЭС от золы // Режим потребления и экономические вопросы производства энергии. - 1976. - Вып. 52. - С. 164-177.
10. Končar-Dur Ctevic S., Čavič B. Savremeni postpoi odsumporavanja dimnih gasova // Hemijska Industrija. - 1984. - Vol. 38. - N 6. - P. 163-175.
11. Комплексные проблемы развития энергетики СССР. - Т.3. - Теория и методы управления системами энергетики. - Новосибирск: Наука, 1988.
12. Кропп Л.И., Новоселов С.С. Пути сокращения выбросов двуокиси серы с дымовыми газами ТЭС. - М.: 1986. - 56 с.
13. Jüntgen H., Richter E. // BWK, 1985. - Bd. 37, N 9. - S. 8-20
14. SO₂ Amissions Continue Downward Trend. NCA Study Says // Mining Eng (USA). - 1987. - Vol. 39, N 7. - P. 470.

15. Muramatsu K., Shimizu T., Shinoda N., Tatani A. Development of Mitsubishi Wet Flue Gas Desulfurization System // Chem. Econ. and Eng. Rev. - 1984. - Vol. 16, N 11. - P. 15-22.
16. Защита атмосферы от промышленных загрязнений: Справочник. Ч. I, М.: Металлургии, 1988. - 760 с.
17. Wheelock T.D., Markuszewski R. // Physical and Chemical Coal Cleaning, Conference on the Chemistry and Physics of Coal Utilization, Energy Research Center West Virginia University, Morgantown, WV, June 1980.
18. Лазарев В.И. Очистка отходящих газов за рубежом: Перспективный аналитический доклад. - М.: ВИНТИ, 1988. - 19 с.
19. Стырикович М.А., Сляк Ю.В. Исследование дальних перспектив развития энергетики // Вестн. АН СССР. - 1986. № 4. - С. 48-55.
20. Hiroshi Kuroda, Shigeru Nozawa, Masayuki Hirano. Advanced Flue Gas Pollutant Control//Mod.Power Syst.- 1985.-November.- P.56-59.
21. Бладкий А.В. Простые методы очистки от диоксида серы дымовых газов электростанций без утилизации уловленных продуктов: Обзорная информация. Серия ХМ-14, - М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1988. 27 с.
22. Perlswieg M. The U.S. Department of Energy's Flue Gas Cleanup Research and Development Program. Discus. Pap. EB. AIR / SEM. 1/R. 72, 4-th Seminar on the Control of Sulphur and Nitrogen Oxides from Stationary Sources, Gruz (Austria), 12-16 May, 1986.
23. Kaminsky W. Verfahren zur Entschwefelung Von Rauchgas. // Chem. Ing. Techn. - 1983. - Vol. 55, N 9. - P. 667-683.
24. Muramatsu Y., Shimizu T., Shinoda N., Tatani A. Development of MITUBISHI Wet Flue Gas Desulfurization system // Chem. Econ. and Eng. Rev. - 1984. - Vol. 16, N 11. - P. 15-22.
25. Патент Франции № 2254360, 1975 г.
26. Crocker L., Martin D.A.D., Nissen W.I. Citrate-Process. Pilot-Plant Operation at the Bunker Mill Company. Bureau of Mines / U.S. Dept. of Interior, 1979.
27. А.с. СССР № 1038278. Способ получения элементарной серы / Чай Э.П., Лундо Н.Н. - Б.И. - 1983. - № 32.

28. Аналитический обзор по технологиям улавливания вредных выбросов энергетических производств в мире и СССР / Кириллов В.А., Ермакова А., Кундо Н.Н. и др. - Новосибирск, 1988.
29. Базаянц Г., Светличный В.А. Десульфуризация дымовых газов на ТЭС США // Энергохозяйство за рубежом. - 1986. - № 2. - С. II-14.
30. Sláma I. Internationaler Vergleich von Stickoxid-Emissionen // ВЖК. - 1987. - Bd. 39, N 3. - S. 110-114.
31. Котлер В.Р. Законодательные меры по борьбе с выбросами окислов азота на тепловых электростанциях // Теплоэнергетика. - 1987. - № 11. - С. 74-75.
32. Котлер В.Р. Оксиды азота в дымовых газах котлов. - М.: Энергоатомиздат, 1987. - 144 с.
33. Chen S.L., Heap M.P., Pershing D.W., Martin G.B. Fate on Coal Nitrogen During Combustion // Fuel. - 1982. - Vol. 61. - P. 1218-1223.
34. Schod M., Semel I., Steiner R. Verfahren zur Minderung von NO_x - Emissionen in Rauchgasen // Chem. - Ind. - Techn. - 1985. - Bd. 57, N 9. - S. 717-727.
35. Спейсер В.А. Обезвреживание промышленных выбросов дожиганием. - М.: Энергоатомиздат, 1986. - 168 с.
36. Лавров Н.В., Розенфельд Э.И., Хаустович Г.П. Процессы горения и защиты окружающей среды. - М.: Металлургия, 1981. - 240 с.
37. Котлер В.Р. Снижение выбросов оксидов азота котлами ТЭС при сжигании органического топлива. - М.: ВИНТИ, (Итоги науки и техники. Сер. Котельные установки и водоподготовка. Т. 7), 1987. - 92 с.
38. Weniger und Zurück Stickoxidminderung Durch Abgasrückführung // Energie (BRD). - 1988. - Bd. 40, N 3. - S. 27.
39. Цирюльников Л.М., Васильев В.П., Нурмухамедов Н.Н. Подавление вредных выбросов при сжигании газа в топках котлов. - М.: ВНИИГазпром, 1981. - (Газовая промышленность: Обзор, информация. Сер. Подготовка и переработка газа и газового конденсата. № 3).
40. Рихтер Л.А., Волков В.П., Покровская Г.И. Охрана вод-

ного и воздушного бассейнов от выбросов ТЭС. - М.: Энергоиздат. - 1981. - 296 с.

41. Oppenberg R. Verbrennung von Erdgas und Heizöl in Dampferzeugern - Primärmaßnahmen zur NO_x - Minderung in Altanlagen // Gas Wärme Int. - 1988. - Bd. 37, N 1. - S. 69-77.

42. Altenmark D., Hess R. Eine neue Brennergeneration für Luftreinhaltung und Energieeinsparung // Thermoprozess und Alfall techn. Jahrb. - 1986-1987. - Essen. - S.a. - 46-52.

43. Cossmann R., Martin H. Feuerungstechnische Verfahren zur NO_x -minderung bei erdgasgefeuerten Dampferzeugern // Gas Wärme Ind. - 1988. - Bd. 37, N 1. - S. 64-68.

44. Sekiguchi Y. et al. Three-Stage Combustion System for Pulverized Coal Developed for Commercial Use // Hitachi-Zosen Techn. Rev. - 1983. - Vol. 44, N3. - P. 95-104.

45. Отчет о результатах командирования специалистов за границу по линии международных научно-технических связей / Минтяж-энергомаш. - М., 1988. - 155 с.

46. Гаврилов А.Ф., Горбаненко А.Д., Туркестанова Б.Л. Влияние влаги, вводимой в горячий воздух, на содержание окислов азота в продуктах сгорания газа и мазута // Теплоэнергетика. - 1983. - № 9. - С. 13-15.

47. Гаврилов А.Ф. Влияние влаги во вторичном воздухе и выход окислов азота при сжигании экибастузского угля // Электр. станции. - 1980. - № 3. С. 14-16.

48. Крутиев В.А. Экологическая карта котла ТКМ-96Б при сжигании мазута и ломенного газа // Электр. станции, - 1984. - № 7 - С. 20-22.

49. Сперко Н.М., Лисицын В.В., Пугач Л.И., Серант Ф.В. Некоторые условия образования и подавления окислов азота при пылевидном сжигании // Образование окислов азота в процессах горения и пути сжигания выброса их в атмосферу. - Киев: Наукова думка, 1979. - С. 57-63.

50. Rosenberg H.S. et. al. Post Combustion Methods for Control of NO_x Emission // Prog. Energy Combustion Science. - 1980. - Vol. 6. - P. 287-302.

51. Silver I.A. The effect of Sulfur on the Thermal De NO_x Process // Combustion and Flame. - 1983. - Vol. 53. - P. 17-21.

52. Mitchell I.W., Tarbell J.M. Kinetic Model of Nitric Oxide Formation During Pulverized Coal Combustion // Aiche J. - 1982. - Vol. 28, N 2. - P. 302-311.

53. Сиддини А.А., Тенини Дж.У. Методы снижения выбросов оксидов азота // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, - 1981. - № 10. - С. 136-144.

54. Jahnig C.E., Shaw H. Comparative Assessment of Flue Gas Treatment Processes. Part II. Environmental and Cost Comparison // JAPCA. - 1981. - Vol. 3, N 5. - P. 596-604.

55. Кулиш О.Н., Охотский С.М. Применение метода гомогенной очистки промышленных выбросов от оксидов азота // Хим.пром-сть. 1988. - № 1. С. 36-38.

56. Скорик Л.Д., Иванов Ю.В. и др. Очистка дымовых газов ТЭС от окислов азота вводом аммиака в высокотемпературный тракт котла // Энергетик. - 1985. - № 11. - С. 17-18.

57. Чернышов А.К., Заичко Н.Д. Очистка газов от окислов азота. - М.: НИИТЭХим, 1974. - 90 с.

58. Van den Bleek Cornelis M., Vanden Berg Pieter. The Difficulty of Reducing Nitrogen Oxides in the Presence of Oxygen // I. Chem. Technol. Biotechnol. - 1980. - Vol. 30. - P. 467-475.

59. Kotter M., Lintz H.-G., Heyland F. Selektive Reduktion von Stickoxiden in Rauchgasen // Chem. Ing. Techn. - 1986. - Bd. 58, N 8. - S. 617-623.

60. Способ удаления оксидов азота от дымовых газов с помощью органических соединений азота. ФРГ, заявка № 3324668. Мкл³ BOI 053/34.

61. Реактор для деазотизации. Япония, заявка № 58-1616, Мкл³ BOI 063/36.

62. Gleich D. Ammiak als Reduktionsmittel zur NO_x - Minderung in Rauchgasen // BWK. - 1987. - Bd. 39. - S. 99.

63. Миямото А., Иномата М., Мори К. и др. Восстановление аммиаком на нанесенных ванадий-окисных катализаторах // VII Советско-японский семинар по катализу; Сборник докладов. - Новосибирск, 1983. - С. 142-148.

64. Harrison B., Diwell A.F., Watt M. Controlling Nitrogen Oxide Emissions from Industrial Sources // Plat. Met. Rev. - 1985. - Vol. 39, N 2. - P. 57-86.

65. Il'chenko N.I., Golodets G.I. Catalytic Oxidation of Ammonia // J. Catalysis. - 1975. - Vol. 39, N 2. - P. 57-86.

66. Bosch H., Janssen F. Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides. A Review on the Fundamentals and Technology // Catalysis today. - 1988. - Vol. 2, N 4. - P. 369-532.

67. Кузнецов И.Е., Троицкая Т.М. Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами химических предприятий. - М.: Химия, 1979. - 371 с.

68. Harrison B., Wyatt M., Gough K.G. Catalysis of Reactions Involving the Reduction or Decomposition of Nitrogen Oxides // Catalysis. - London, 1982. - Vol. 5. - P. 127-171.

69. Способ удаления оксидов азота из дымовых газов путем избирательного контактного восстановления. США, патент № 4358428, Мкл³ В ОI D53/36.

70. Пластинчатый каталитический блок для очистки выхлопных газов от NO_x. США, патент № 4455281., Мкл³. В ОI D53/36.

71. Способ очистки газовых выбросов от окислов азота. Япония, заявка № 55-40047, Мкл³, В ОI D53/36.

72. Способ обработки газовых выбросов. Япония, заявка № 57-17572. Мкл³. В ОI D53/36.

73. Kolar J., Geis H. Erste Betriebserfahrungen mit der NO_x-Minderung in HKW Sandrenth // Staub - Reinhalt Luft. - 1987. - Bd. 47, N 9-10. - S. 31-34.

74. Ando Jumpei. FGD, SCR Gain Coal-fired boiler Experience in Japan // Power. - 1987. - Vol. 131, N 2. - P. 33-36.

75. Hamacher V., Krüger M. NO_x - Minderung in Westeuropa // Energiewirt. Tagesfragen. - 1988. - Bd. 38, N 4. - S. 266-267.

76. Wahl Dirk - Joachim, Seibel Gerhard. Verringerung der Stickoxidemissionen in der Rohle - und Ölgefeuerten Kraftwerksblöcken der VKR mit Katalytischen und nicht - Katalyschen Verfahren // BWK. - 1987. - Bd. 39, N 10. - S. 44-46.

77. Kleffner Wilhelm, Dietl Reiner. Vom Versuch zur Gropanlage. Katalytische Stickoxidverminderung hinter Braunkohlefeuerung // Energie (BRD). - 1986. - Bd. 38, N 12. - S. 50-53.

78. Hiroshi Kuroda, Shigeru Nozawa, Masayuki Hirano. Advanced Flue Gas Pollutant Control // Mod. Power Syst. - 1988. - Nov. - P. 56-59.

79. Tiemann P. Katalysatoren für die Stickstoffoxid reduktion // BWK. - 1987. - Bd. 39, N 3. - S. 107-109.
80. Winter-Schlussreerkauf: Für sekundäre Kraftverksentstikeng sind nur noch 10000 MW zu vergeben, für Katalysatoren 16000 MW // Energ. Spektrum. - 1988. - N 1.-S. 22, 26.
81. Суэтин А.А. Положение на мировом капиталистическом рынке газоочистного оборудования. - М.: ЦИТИХИМНефтемаш, 1987.- 42 с. - (Обзорная информация: Серия ХМ-16).
82. Hoffmann V. Activated Coke will Reduce Emission in Arzberg // Mod. Power Syst. - 1986.- Vol.6.- N 6.-P. 71,73,75,77.
83. Jüntgen H., Richter E., Knoblauch K., Hoang-Phu T. Catalytic NO_x Reduction by Ammonia on Carbon Catalysts // Chem. Eng. Sci. - 1988. - Vol. 43, N 3. - P. 419-428.
84. Светличный В.А., Чмовке В.Е., Гаврилов А.Ф. и др. Опыт насадки и освоения опытно-промышленной установки одновре нной очистки дымовых газов от окислов серы и азота озонным методом // Электр.станции. - 1987. - № 10. - С. 31-33.
85. Аналитический обзор по технологиям улавливания вредных выбросов (прежде всего, окислов серы и азота) энергетических производств в мире и в СССР / Кириллов В.А., Ермакова А., Кундо Н.Н., Лукьянов Б.Н. и др. - Новосибирск, 1987. - 78 с.
86. Керженцев М.А., Сушарина Т.Л., Исагилов З.Р. Исследование образования оксидов азота при сжигании азотсодержащих топлив в каталитических генераторах тепла // Вопросы сжигания органических топлив в каталитических генераторах тепла. - Новосибирск, 1985. - С. 6-20.
87. Berad S., Norbert H. Kostenanalyse zur NO-Abgasreinigung bei Kraftwerken // BWK. - 1987. - Bd. 39. - R. 75-84.
88. Lange M., Hang N. Application and Effectiveness of Flue Gas Desulphurization and Denitrification Processes in the Federal Republic of Germany. Discuss. Pap. EB AIR/SEM. 1/R. 45.4-th Seminar on the Control of Sulphur and Nitrogen Oxides from Stationary Sources. Gras (Austria). 1986, 12-16 May. - 1986.
89. Защита атмосферы от промышленных загрязнений: Справ. изд. в 2-х ч. Ч. 2. - М.: Металлургия, 1988. - 712 с.

90. Влияние предприятий энергетики на окружающую среду: Обзор литературы / Деканова Р.П., Талкинова Г.В., Чебаненко Б.Б. и др. - Иркутск, 1987. - 90 с.

91. Дончева А.В., Казаков Л.К., Калущков В.Н. Экология и отрасли промышленности (природный аспект) // Природные ресурсы и окружающая среда. Достижения и перспективы. - М. - 1979. - Вып. 7. - С. 46-59.

92. Хицнар Я., Ковальчевский В. Использование летучей золы и шлаков ТЭС // Энергохозяйство за рубежом. - 1986. - № 2. - С. 43-47.

93. Вредные выбросы теплоэнергетических производств (вопросы нормирования и технологии улавливания). [Фонды Института катализа и Сибирского энергетического института СО АН СССР, г. Новосибирск, г. Иркутск] - 1987. - 90 с.

94. Геохимия техногенеза. - Новосибирск: Наука. Сиб.отд.-ние 1986.

95. Савинкина М.А., Логвиненко А.Т. Золы канско-ачинских бурых углей. - Новосибирск: Наука. Сиб.отд.-ние, 1979. - 165 с.

96. Волженский А.В., Иванов И.А., Виноградов Б.Н. Прилепление зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов. - М.: Стройиздат, 1984. - 255 с.

97. Крош Л.И., Яновский Л.П. Экологические требования и эффективность золоулавливания на ТЭС // Теплоэнергетика. - 1983. - № 9. - С. 19.

98. Инструкция по изучению токсичных компонентов при разведке угольных и сланцевых месторождений: [Утв. М-вом геологии СССР 17.09.82] - М.: Ин-т литосферы, 1982. - 84 с.

99. Чеханов Г.С. Бессточные системы удаления золошлаковых отходов ТЭС // Теплоэнергетика. - 1983. - № 9. - С. 22.

100. Мелентьев Л.А. Системные исследования в энергетике. - М.: Наука, 1983. - 455 с.

101. Укрупненные нормы водопотребления для различных отраслей промышленности. - М.: Стройиздат, 1982. - 527 с. - (СЭВ, ВНИИВодгео).

102. Environmental Science Technology. - 1984. - N 3. - P.192

103. Рыбкин Л.Я. Тепловые электрические станции. - М.: Энергия. - 1976. - 447 с.

104. Методические указания по установлению предельно-допустимых сбросов (ПДС) веществ, поступающих в водные объекты со сточными водами. - М.: Минводхоз СССР, 1982. - 21 с.

105. ГОСТ 17.1.1.01-77. Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод. Основные термины и определения. - Введ. 01.07.78. М.: Изд-во стандартов, 1977. - Группа Т 00.

106. Охрана окружающей среды: Справочник. - Л.: Судостроение, 1978. - 558 с.

107. Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами / Минводхоз СССР, Минздрав СССР, Минрыбхоз СССР. - М., 1975. - 38 с.

108. Гусев А.Г. Охрана рыбохозяйственных водоемов от загрязнения. - М.: Пищевая промышленность, 1975. - 337 с.

109. Симпозиум по влиянию подогретых вод ТЭС на гидрологию и биологию водоемов. - Борок, 1971. - С. 6, 14, 37, 45.

110. Мордухай-Болотовский Ф.Д. Проблема влияния ТЭС и АЭС на гидробиологический режим водоемов // Тр. ин-та биол. внутренних вод. - 1975. - Вып. 27 (30). - С. 7-69.

111. Parker F.L., Krekel P.A. Physical and Engineering Aspects of Thermal Pollution. - Butterworth, 1970. - 201 p.

112. Environmental Effects of Cooling Systems at Nuclear Power Plants: Proc. of Symposium on the Physical and Biological Effects on the Environments of Cooling Systems and Thermal Discharge at Nuclear Power Station. Oslo, 26-30 August, 1974. - IAEA. - Vienna. - 1975.

113. Cooling water problems / Union of Producers and Distributors of Electrical Energy (Paris). - Vienna Congress. - 23-28 May. - 1976. - Document 20/D4. Paris. - 1976. - 30 p.

114. Brown F.S. Waste Heat Disposal from Power Generating Stations // J. of the Power Division. Proc. of the Amer. Soc. of Civil Eng. - 1970. - Vol. 96, N PO-3. - P. 277-286.

115. Лукьяненко В.И. Токсикология рыб. - М.: Пищевая промышленность, 1967. - 217 с.

116. Скадовский С.Н. Экологическая физиология водных организмов. - М.: Наука, 1955. - С. 64-80.

117. Метелев В.В., Канаев А.И. Водная токсикология. - М.: Колос, 1971. - 245 с.

- I18. Water Quality Criteria. Report of National Technical Advisory Committee to the Secretary of the Interior. April 1, 1968. - Washington, 1978. - 234 p.
- I19. Изъярова А.И. // Гигиена и санитария. - 1980. - № 1. - С. 9-15.
- I20. Жуков А.И., Демидова Л.Г. Катализация промышленных предприятий. Оценка промышленных сточных вод. - Изд. 4. - М.: Стройиздат. - 1969. - 370 с.
- I21. Канализация. Наружные сети и сооружения. СНиП. II-32-74, ч. 2. Нормы проектирования. - М.: Госстрой, 1974.
- I22. Канцерогенные вещества в окружающей среде: Тр. расширенного пленума комитета по канцерогенным веществам. - М.: Гидрометеиздат, 1979. - 120 с.
- I23. Международные стандарты питьевой воды. 3-е изд. - Женева: ВОЗ, 1973. - 36 с.
- I24. Черкинский С.И. Промышленное загрязнение водоемов. Вып. 9. - М.: Медицина, 1969. - С. 280.
- I25. Грушко Я.М. Ядовитые металлы и их неорганические соединения в промышленных сточных водах. - М.: Медицина, 1972. - 172 с.
- I26. Загрязнение внешней среды. Научные исследования. - Женева: ВОЗ, 1970. - С. 14. - (Всемирная организация здравоохранения: Серия технических докладов № 406).
- I27. Little A.D. Water Quality Criteria Data Book. Vol. 2. Inorganic Chemical Pollution Control Series. - Washington, 1971. - 273 p.
- I28. Toxic Substances Prepared by the Council on Environmental Quality. - Washington, 1971. - 25 p.
- I29. Water Quality Criteria Data Book. Vol. 3. Effect of Chemical on Aquatic Life. Environmental Protection Agency. Selected Data from the Literature through 1968 May 1971. - 100 p. and Appendix A, B, C, D.
- I30. Water Pollution Control Federation. - 1975. - Vol. 47, N 5. - P. 962.
- I31. Вода питьевая. ГОСТ 2874-73. - М.: Госстандарт СССР, 1973.
- I32. Предельно допустимые концентрации химических веществ

в окружающей среде: Справочник / Сост. Беспамятнов Г.П., Кро-
тов Ю. - М.: Химия, 1985. - 528 с.

I33. Linsted K.D., Bennet E.R., Work S.W. // Water Pollution Control Federation. - 1971. - Vol. 43, N 8. - P. 1681.

I34. Barth E.F. et al. // Water Pollution Control Federation. 1965. - Vol. 37, N 8. - P. 1101.

I35. Sprague I.B. // Fish Research. - Canada. - 1964. - Vol. 21, N 1. - P. 17.

I36. Stokinder T. // Water and Atmosphere. Federal Proceedings. - 1963. - Vol. 19, N 3. - P. 26.

I37. Sollman T. A Manual of Pharmacology and Application to the Therapeutics and Toxicology. - 8 th en. Philadelphia. - London. - Sanders. - P. 593.

I38. Graun G.F., McCabe L.I. // J. Am. Water Works Assoc. - 1975. - Part 1. - Vol. 67. - P. 593.

I39. Bandouin M.F., Scoppa P. // Bull. Environmental Contamin, Toxicology. - 1974. - Vol. 12, N 5. - P. 745.

I40. Clendenning K., North W. // Proceedings of the I International Conference on Waste Disposal in the Marin Environment. - 1960. - P. 82.

I41. Beisinger K.E., Cristensen G.M. // J. Fish. Res. Board. Can. - 1972. Vol. 29, N 12. - P. 1691.

I42. Affleck H.J. // Austral J. Marine and Freshwater Research. - 1952. - Vol. 3. - P. 142.

I43. Rubin A.J. (ed.). Aqueous Environmental Chemistry of Metals. - Michigan: Ann. Arbor Science Publ. Publisher Inc. - 1974. - P. 39.

I44. Минкина А.Л. // Труды Московского зоопарка. - 1946. - Т. 3. - С. 23.

I45. Некипелов М.И. // Гидробиол. журнал. - 1966. - № 6. - С. 65.

I46. Швольний Г.Т., Менделеев Г.А. и др. Влияние нефтепродуктов в охлаждающей воде на работу теплообменников // Электр. станции. - 1976. - № 10. - С. 36-38.

I47. Окунь З.С. Использование золототвалов для очистки (доочистки) некоторых промышленных сточных вод // Водоснабжение и сантехника. - 1969. - № 10. - С. 13-15.

148. Швецова В.П., Копеин В.А. и др. Об использовании неф-
тезагрязненных сточных вод в системе гидрозолоудаления ТЭС //
Энергетик. - 1977. - № 1. - С. 10-11.

149. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в про-
мышленных сточных водах. - Л.: Химия, 1979. - 161 с.

150. Гронский Р.К., Бусунов Р.Ш., Копеин В.А. Экологичес-
кая защита водоемов от ослевых обросов водоподготовительных ус-
тановок ТЭС // Теплоэнергетика. - 1986. - № 7. - С. 19.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре на основе проведенного анализа определены приоритетные направления воздействия ТЭС на окружающую среду, которые на современном научно-техническом уровне оценены количественно: выбросы в атмосферу пыли, оксидов серы и азота; загрязнение окружающей территории золоотвалами; сброс сточных вод, содержащих повышенные концентрации солей и тяжелых металлов.

Для очистки отходящих газов ТЭС от золы основное применение находят электрофильтры, обеспечивающие среднюю степень очистки на уровне 98-99,0%. Лучшие отечественные электрофильтры гарантируют очистку 98%, гарантированная эксплуатационная очистка на ТЭС развитых капиталистических стран с применением электрофильтров составляет 99,5%. Средняя степень очистки газов от золы на ТЭС по Минэнерго СССР составляет 94,3%. Удельные выбросы золы на выработку 1 МВт·ч в нашей стране в 30-70 раз превышают выбросы допустимые по стандартам США.

Перспективным средством очистки газов от золы является применение тканевых (рукавных) фильтров. Эффективность очистки газов от твердых частиц составляет 99,5-99,9%. Применение тканевых электрофильтров считается наиболее перспективным при очистке газов от сжигания малосернистых углей.

Значительный вклад вносит ТЭС Минэнерго в загрязнение атмосферы диоксидом серы (9 млн. т/год): на действующих тепловых электростанциях СССР сероочистка дымовых газов практически отсутствует. В развитых капиталистических странах (США, Япония, ФРГ) все вновь строящиеся ТЭЦ и отопительные котельные подлежат оснащению установками сероочистки ко времени ввода в эксплуатацию. Около трети наиболее крупных ТЭС в этих странах оснащены сероочистными установками.

Основные тенденции в применении методов сероочистки заключаются в переходе от методов химического связывания диоксида серы с использованием известняка или извести к технологическим процессам сероочистки, позволяющим получать товарный продукт (например, гипс). Другим стремительно развивающимся направлением в промышленном применении методов сероочистки является распылительная абсорбция, позволяющая исключить жидкие стоки. Обычная

степень сероочистки на вновь вводимых ТЭС составляет 70-90%. В случае десульфуризации дымовых газов всей ТЭС относительная стоимость сероочистного оборудования составляет 22-26% капитальных вложений в тепловую электростанцию.

Удельные выбросы диоксида серы при выработке 1 МВт·ч на тепловых станциях СССР превышают аналогичные для США в 3-9 раз.

Снижение выбросов оксидов азота при сжигании топлива рассматривается в настоящее время как одно из главных направлений в промышленной экологии. В развитых капиталистических странах в качестве основного направления снижения выбросов оксидов азота при сжигании природного газа, жидкого топлива и бурого угля рассматривается проведение первичных технологических мероприятий (ступенчатое сжигание, рециркуляция газов, применение горелок специальной конструкции). При сжигании каменного угля для достижения норм выбросов оксидов азота широкое применение находит селективное каталитическое восстановление (Япония, ФРГ) и гомогенное восстановление (США). Приемлемым уровнем концентрации оксидов азота в отходящих газах ТЭС в большинстве стран принято считать 100-200 мг/м³. В СССР находят применение только первичные технологические мероприятия по снижению выбросов оксидов азота. На большинстве ТЭС СССР удельные выбросы оксидов азота (на 1 МВт·ч) превышают аналогичные для США в 2-3 раза.

Обращает на себя внимание, что затраты на проведение первичных мероприятий по снижению выбросов оксидов азота, связанные с изменением топочного процесса, оказываются в 10-50 раз меньше, чем стоимость последующей очистки дымовых газов.

Альтернативные методу селективного восстановления способы одновременного удаления оксидов азота и серы не получили широкого практического применения. Кардинальным путем снижения воздействия теплоэнергетики на атмосферу является переход к новым способам сжигания топлива. Стремительное развитие в ФРГ, США, Финляндии получают теплоэнергетические установки на основе внутрицикловой газификации угля и сжигания топлива в кипящем слое. Эти процессы сжигания отличаются высоким уровнем связывания серы топлива и низкими выбросами оксидов азота, что позволяет обходиться без дополнительной очистки отходящих дымовых газов. По литературным оценкам в конце XX века эти типы теплоэнергетических установок станут преобладающими при создании новых ТЭС.

Экологическое воздействие ТЭС на литосферу заключается в отторжении значительных земельных территорий под золоотвалы и загрязнение региона золошлаками. В настоящее время ежегодный выход золошлаков в СССР превышал 150 млн. т. В зависимости от природы угля, его минеральной части и вмещающих пород состав золошлаков меняется от кислых до высокоосновных. В первом случае на золоотвалы поступает высокодисперсная силикатная пыль, во втором случае она содержит еще и примеси извести. Золошлаковые отходы содержат микропримеси, в том числе токсичные (мышьяк, ртуть, селен, фтор) и потенциально токсичные (бериллий, ванадий, кобальт, марганец, свинец, хром); содержание некоторых из них приближается и даже превосходит ПДК (марганец, никель, свинец).

Снижение степени засорения природы золошлаками может быть достигнуто путем их полной утилизации в других отраслях народного хозяйства. Разработаны многочисленные технологические процессы использования золошлаков в строительной индустрии, земледелии, химической и металлургической промышленности. Использование золошлаков в СССР не превышает 10%, в то время как за рубежом оно достигает 50-80%.

Удельные золошлакоотходы на 1 МВт·ч зависят от зольности используемого топлива и составляют для бурых и каменных углей СССР 30-50 кг.

ТЭС относятся к наиболее водопотребляющим производствам. Количество образующихся на ТЭС сточных вод также велико. Стоки всех ТЭС содержат вредные вещества органического и минерального происхождения. Многие примеси (нефтепродукты, фенолы, тяжелые металлы и др.) обладают высокой токсичностью.

Превышение ПДК по вредным примесям, изменение pH среды, снижение содержания кислорода в воде, повышение температуры стоков ухудшают качество надземных и грунтовых вод. Наибольшее влияние, зачастую губительное, сточные воды оказывают на биогенные водоемы, особенно на жизнеспособность ценных холодноводных рыб.

Существует три уровня экологической защиты водоемов от солевых загрязнений: первый уровень - разбавление стоков до содержания примесей ниже норм ПДК; второй уровень - максимальное ограничение сброса дополнительных солей; третий уровень - полное прекращение сброса минеральных солей.

Разработаны специальные методы очистки сточных вод от органических примесей, нефтепродуктов, металлов, снижения температуры и нейтрализации стоков. Имеются и технологические мероприятия, направленные на решение этих задач (сокращение водопотребления — оборотное водопотребление, внедрение современных способов водоочистки и др.).

Согласно основ водного законодательства СССР, правил охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами (№ 1166-74), сброс стоков всех предприятий в природные объекты должен сопровождаться контролем их качества. Хотя контроль состава сточных вод на ТЭС Советского Союза в той или иной мере налажен, содержание тяжелых металлов редко контролируется, а по таким контролируемым параметрам как аммиак и нефтепродукты — сточные воды ТЭС превосходят требования ПДК по рыбоохранным нормам. Удельное водопотребление на ТЭС СССР зависит от схемы водоснабжения и составляет от $5,5 \text{ м}^3/\text{МВт} \cdot \text{ч}$ (для оборотной) до $172 \text{ м}^3/\text{МВт} \cdot \text{ч}$ (для прямоточной). Для США установлены единые нормы водопотребления — $35 \text{ м}^3/\text{МВт} \cdot \text{ч}$, рассчитанные из условия комбинированной системы водоснабжения.

Современное развитие теплоэнергетики, методов очистки дымовых газов, сточных вод и использования (утилизации) золошлаковых отходов позволяют значительно уменьшить воздействие ТЭС на окружающую среду.

Список сокращений

Вест. Моск. ун-та	- Вестник Московского университета
ВНИИГазпром	- Всесоюзный научно-исследовательский институт экономики, организации производства и технико-экономической информации в газовой промышленности
Гидробиол. журнал	- Гидробиологический журнал
Хим. пром-сть	- Химическая промышленность
ЦИНТИХимнефтемаш	- Центральный институт научно-технической информации в нефтяном машиностроении
Электр. станции	- Электрические станции
AICHEJ.	- Journal of America Institute of Chemical Engineers.
Bren.	- Wärme-Kraft-Brennstoff.-Wärme-Kraft
Bull. Environmental Contamin.	- Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology
Chem. Econ. and Eng. Rev.	- Chemical Economy and Engineering Review
Chem. Ing. Techn.	- Chemie - Ingenieur - Technik
Energ. Spektrum	- Energie Spektrum
Energiewirt. Tagesfragen.	- Energiewirtschaftliche Tagesfragen
Gas Wärme Int..	- Gas Wärme International
Hitachi Zosen Techn. Rev.	- Hitachi Zosen Technical Review
J. Am. Water Works Assoc.	- Journal of the American Water Works Association
J. Catalysis	- Journal of Catalysis
J. Chem. Technol. Biotechnol.	- Journal of Chemical Technology and Biotechnology
J. Fish. Res. Board Can.	- Journal of the Fisheries Research
JAPCA	- Journal of the air Pollution Control Association
Mod. Power Syst.	- Modern Power Systems
Plat. Met. Rev.	- Platinum Metals Review

Сведения об авторах

Носков Александр Степанович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института катализа СО АН СССР, Введение, главы I, 2, Заключение.

Савинкина Марианна Александровна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института химии твердого тела и переработки минерального сырья СО АН СССР. Глава 3, Заключение.

Анищенко Лариса Яковлевна – старший инженер Института химии твердого тела и переработки минерального сырья СО АН СССР. Глава 3.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

В В Е Д Е Н И Е	3
ГЛАВА I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЭС С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ	5
I.1. Технологическая схема ТЭС	5
I.2. Схема взаимодействия ТЭС с окружающей средой	8
I.3. Выбросы в атмосферу пыли	11
I.4. Выбросы в атмосферу диоксидов серы, азота, углерода и продуктов неполного сжигания	13
I.5. Зола и шлаки	18
I.6. Сточные воды	20
I.7. Тепловое загрязнение	21
I.8. Влияние электрических объектов сверхзвукового напряжения	21
I.9. Шумовое загрязнение	22
Литература	23
ГЛАВА 2. СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ТЭС	24
2.1. Очистка дымовых газов от золы	24
2.2. Выбросы диоксида серы дымовыми газами ТЭС и пути их сокращения	36
2.3. Снижение выбросов окислов азота	84
2.4. Нормирование выбросов ТЭС в атмосферу	123
ГЛАВА 3. ТВЕРДЫЕ И ЖИДКИЕ ОТХОДЫ ТЭС	131
3.1. Влияние ТЭС на литосферу и методы снижения воздействия	131
3.2. Влияние ТЭС на гидросферу и способы уменьшения вредного воздействия	142
Литература ..	159
Заключение	171
Список сокращений	175
Сведения об авторах	176